

[Claim(s)]

[Claim 1] In a photoelectric conversion element which has a semiconductor particle layer and a charge transfer layer which carried out sensitization with a pigment, the first main metallic element in which this semiconductor particle layer constitutes this -- at least a kind of second metallic element -- less than [of a main metallic element / more than 0.01mol%50mol%] -- a containing photoelectric conversion element.

[Claim 2] The photoelectric conversion element according to claim 1 forming when this semiconductor particle layer calcinates particles containing the first metallic element under existence of a compound of the second metallic element.

[Claim 3] The photoelectric conversion element according to claim 1 or 2, wherein the second metallic element is an alkali metal, an alkaline earth metal, an aluminium, silicon, or a transition metal element.

[Claim 4] The photoelectric conversion element according to claim 3, wherein the second metallic element is an alkali metal, strontium, or a univalent transition metal element.

[Claim 5] The photoelectric conversion element according to any one of claims 2 to 4, wherein a compound of the second metallic element is a hydroxide of this metal, an oxide, or a salt.

[Claim 6] The photoelectric conversion element according to any one of claims 1 to 5, wherein the first metallic element that constitutes the above-mentioned semiconductor particulate is chosen from titanium, iron, zinc, zirconium, niobium, tin, and tungsten.

[Claim 7] The photoelectric conversion element according to any one of claims 1 to 6, wherein a charge transfer layer contains a fused salt electrolyte or an inorganic hole transportation agent.

[Claim 8] A photoelectric cell using a photoelectric conversion element indicated to either of the Claims 1-7.

[Claim 9] A photoelectric cell module comprising a photoelectric conversion element indicated to either of the Claims 1-7.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photoelectric conversion element using the semiconductor particulate by which sensitization was carried out with the pigment, and the photoelectric cell using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although compound photovoltaic solar cells, such as a single-crystal-silicon solar cell, a polycrystalline silicon solar cell, an amorphous-silicon solar cell, cadmium telluride, and indium selenide copper, have been the targets of utilization or the main research and development, [solar power] When making it spread, a manufacturing cost, raw-material reservation, and an energy payback time need to conquer problems, like it is long. On the other hand, although many solar cells using the organic materials which pointed to large-area-izing and low-pricing were also proposed until now, there was a problem that conversion efficiency was low and endurance was

also bad.

[0003]The material and the manufacturing technique for creating the photoelectric conversion element and solar cell using the semiconductor particulate by which sensitization was carried out to Nature (the 353rd volume, the 737-740th page, 1991), a U.S. Pat. No. 4927721 item, etc. with the pigment, and this in such a situation were indicated. The proposed cell is a liquid junction solar cell which uses as a working electrode the titanium dioxide porous thin film by which spectral sensitization was carried out with the ruthenium complex. Since the first advantage of this method can be used without refining inexpensive oxide semiconductors, such as titanium dioxide, to a high grade, It is the point that an inexpensive photoelectric conversion element can be provided, and since broadcloth [the second advantage / absorption of the pigment used], it is a thing of a visible radiation mostly convertible [the light of a total field] into electricity. However, there was a problem that this element had the small voltage which can be taken out. On the other hand, although some things for which a semiconductor with a high energy level of a conduction band is used were proposed, the energy level was characteristic of the semiconductor, and adjustment was difficult.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]The purpose of this invention is to adjust the energy level of a semiconductor simply, and there is in providing the dye sensitizing photoelectric conversion element which is excellent in extraction voltage. Other purposes of this invention are to provide a dye sensitizing photoelectric conversion element with high conversion efficiency which can be manufactured simple. Other purposes of this invention are to provide the photoelectric cell which used the above-mentioned photoelectric conversion element.

[0005]

[Means for solving problem]According to this invention, the photoelectric conversion element and photoelectric cell of the following composition are provided, and the purpose of describing this invention above is attained.

1. In photoelectric conversion element which has semiconductor particle layer and charge transfer layer which carried out sensitization with pigment, the first main metallic element in which this semiconductor particle layer constitutes this -- at least a kind of second metallic element -- less than [of a main metallic element / more than 0.01mol%50mol%] -- the containing photoelectric conversion element.
2. Photoelectric conversion element given in the above 1 forming by calcinating particles to which this semiconductor particle layer contains the first metallic element under existence of compound of the second metallic element.
3. Photoelectric conversion element given in the above 2, wherein calcination is performed in either exposure to heating, exposure of electromagnetic waves, electric field, or magnetic field, energization and such combination.
4. Photoelectric conversion element given in either of the above 1-3, wherein the second metallic element is alkali metal, alkaline earth metal, aluminium, silicon, or transition metal element.
5. Photoelectric conversion element given in the above 4, wherein the second metallic element is alkali metal, strontium, or univalent transition metal element.
6. Photoelectric conversion element given in either of the above 2-5, wherein compound of the second metallic element is hydroxide of this metal, oxide, or salt.

7. Photoelectric conversion element given in either of the above 1-6, wherein the first metallic element that constitutes above-mentioned semiconductor particulate is chosen from titanium, iron, zinc, zirconium, niobium, tin, and tungsten.
8. Photoelectric conversion element given in either of the above 1-7, wherein charge transfer layer contains fused salt electrolyte or inorganic hole transportation agent.
9. Photoelectric cell using photoelectric conversion element indicated to either of the above 1-8.
10. A photoelectric cell module comprising a photoelectric conversion element indicated to either of the above 1-8.

[0006]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, an embodiment of the invention is explained in full detail. First, the outline is described about a semiconductor particle layer by which sensitization was carried out with a pigment used as a photosensitive layer of a photoelectric conversion element of this invention. "Sensitization is carried out with a pigment" is enabling it to show absorption in long wavelength more in this invention by touching [wavelength / which can originally absorb a semiconductor] this semiconductor surface in a pigment. That is, it is making charge separation possible also by light of long wavelength more by pouring into a conduction band of a semiconductor an excitation electron which carried out charge separation by light absorbed with a pigment. A semiconductor particle layer of a photoelectric conversion element of this invention makes a semiconductor particulate stratified by calcination, and it is in the state where it joined together electrically, between semiconductor particulates. Therefore, the electron which carried out charge separation on a pigment can diffuse promptly a conduction band which a semiconductor particle layer combined electrically. Calcination of a semiconductor particulate is generally performed by heating. For example, when a semiconductor particulate is zinc oxide by heating at 400-550 °C when a semiconductor particulate is titanium oxide, it is carried out by heating at 550-650 °C. Heat time is 10 minutes - about 10 hours. Same effect is acquired by exposure to an exposure, an electric field, or a magnetic field of electromagnetic waves, and energization besides heating. In this invention, "calcination" can mean combining a semiconductor particulate electrically, for example, exposure to the above-mentioned heating and an exposure of electromagnetic waves, an electric field, or a magnetic field, energization, and such combination can perform.

[0007] at least a kind of second metallic element that is different from a main metallic element to the first main metallic element that constitutes a semiconductor particle layer at the time of calcination -- less than [of a main metallic element / more than 0.01mol%50mol%] -- it being making it exist and, The conduction band energy level of a semiconductor particle layer is controllable. For example, it is possible by calcinating under existence of the compound of the second metallic element to control the conduction band energy level of a semiconductor particle layer.

[0008] As the second metallic element, if it differs from the main metallic element of a semiconductor particle layer, although it is good, they will be an alkali metal, an alkaline earth metal, an aluminium, silicon, or a transition metal element preferably anything. Especially a desirable thing is an alkali metal, an alkaline earth metal, or a univalent or divalent transition metal element. An alkali metal, strontium, or a univalent transition metal element is the most preferred. As a desirable divalent transition metal element,

iron, cobalt, nickel, copper, zinc, tin, etc. are mentioned. As a compound of the second metallic element, salts, such as a hydroxide of the above-mentioned metallic element, an oxide or carbonate, nitrate, and a hydrochloride, are preferred.

[0009]A semiconductor particle layer is later mentioned further in detail as a photosensitive layer. The following and a photosensitive layer are synonymous with a semiconductor particle layer. Next, the composition of the photoelectric conversion element of this invention and the photoelectric cell using it is explained.

[0010][1][the photoelectric conversion element of composition this invention of a photoelectric conversion element] As preferably shown in drawing 1, it laminates in order of the conductive layer 10, the undercoat 60, the photosensitive layer (semiconductor particle layer) 20, the charge transfer layer 30, and the counter electrode conductive layer 40, Said photosensitive layer 20 consists of the charge transporting materials 23 which permeated the opening between the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the pigment 22, and the semiconductor particulate 21 concerned (mutually, the semiconductor particulate 21 contacts, is connected and forms the porous film). The charge transporting material 23 consists of the same component as the material used for the charge transfer layer 30. In order to give hardness to a photoelectric conversion element, the substrate 50 may be formed as a ground of the conductive layer 10 and/or the counter electrode conductive layer 40. In this invention, the layer which consists the layer which consists of the conductive layer 10 and the substrate 50 which it is arbitrary and is formed of a "conductive substrate", the counter electrode conductive layer 40, and the substrate 50 it is arbitrary and is formed is called a "counter electrode" below. The conductive layer 10 in drawing 1, the counter electrode conductive layer 40, and the substrate 50 may be the transparent conductive layer 10a, the transparent counter electrode conductive layer 40a, and the transparent substrate 50a, respectively. It is the photoelectric cell which was made in order to connect this photoelectric conversion element to external load and to do electric work (power generation), and it is the photosensor which was made for the purpose of sensing of optical information. The case where call a photoelectrochemical cell especially the case where the charge transporting material 23 mainly consists of ion transport material among photoelectric cells, and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell.

[0011]In the photoelectric conversion element of this invention shown in drawing 1, pigment 22 grade is excited, the electron of the high energy in the excited pigment 22 grade is passed to the conduction band of the semiconductor particulate 21, and the light which entered into the photosensitive layer 20 containing the semiconductor particulate 21 by which sensitization was carried out with the pigment 22 reaches the conductive layer 10 by diffusion further. At this time, the molecule of the pigment 22 grade serves as an oxidant. In a photoelectric cell, while the electron in the conductive layer 10 works in an external circuit, it returns to the oxidant of pigment 22 grade through the counter electrode conductive layer 40 and the charge transfer layer 30, and the pigment 22 is reproduced. The photosensitive layer 20 works as a negative electrode (optical anode), and the counter electrode 40 commits it as a positive electrode. On the limits (for example, the limits of the conductive layer 10 and the photosensitive layer 20, limits of the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30, limits of the charge transfer layer 30 and the counter electrode conductive layer 40, etc.) of each layer, the

constituents of each layer may be carrying out diffusive mixing mutually. Each layer is explained in detail below.

[0012](A) A conductive substrate consists of the lamina of (1) conductive layer or (2) conductive layers, and two-layer [of a substrate]. In the case of (1), the material that hardness and sealing performance are fully maintained as a conductive layer is used, for example, a metallic material can be used. In the case of (2), the substrate which has a conductive layer which contains a conducting agent in the photosensitive layer side can be used. As a desirable conducting agent, metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, zinc, titanium, an aluminium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (what doped fluorine or antimony to an indium tin multiple oxide and tin oxide) is mentioned. As for the thickness of a conductive layer, about 0.02-10 micrometers is preferred.

[0013]A conductive substrate is so good that surface resistance is low. The range of desirable surface resistance is below 50ohms / **, and is below 20ohms / ** still more preferably.

[0014]As for a conductive substrate, when irradiating with light from the conductive substrate side, it is preferred that it is substantially transparent. That it is transparent means substantially that the permeability of light is not less than 10%, it is preferred that it is not less than 50%, and especially not less than 80% is preferred.

[0015]What formed the transparent conductive layer which consists of conductive metallic oxide in the surface of transparent substrates, such as glass or plastics, by spreading or vacuum evaporation as a transparent conductive base material is preferred. A thing desirable as a transparent conductive layer is the tin dioxide or indium tin oxidation thing (ITO) which doped fluorine or antimony. A transparent polymer film besides glass substrates, such as advantageous soda glass and alkali free glass without the influence of alkaline elution, can be used for a transparent substrate in respect of low cost and hardness. As a material of a transparent polymer film, tetraacetyl cellulose (TAC), Polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), Syndiotactic poly styrene (SPS), a polyphenylene sulfide (PPS), There are polycarbonate (PC), polyarylate (PAr), polysulfone (PSF), polyester sulfone (PES), polyetherimide (PEI), cyclic polyolefin, bromine-ized phenoxy, etc. As for the coverage of conductive metallic oxide, in order to secure sufficient transparency, it is preferred to consider it as per [base material 1m² of glass or plastics / 0.01-100g].

[0016]It is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a transparent conductive base material. The quality of the material of a metal lead has preferred metal, such as platinum, gold, nickel, titanium, an aluminium, copper, and silver. As for a metal lead, it is preferred to install in a transparent substrate by vacuum evaporation, sputtering, etc., and to provide on it the transparent conductive layer which consists of conductive tin oxide or ITO film. The fall of the incident light quantity by metal lead installation may be 1 to 5% more preferably less than 10%.

[0017](B) In order to prevent the short circuit of a counter electrode and a conductive substrate in undercoat this invention, it is preferred to paint the thin film layer of a precise oxide semiconductor as undercoat on a conductive substrate beforehand. It is the same as the semiconductor indicated to the semiconductor particulate explained to next (C) and (1) as an oxide semiconductor desirable as undercoat, and the semiconductor of a photosensitive layer and a thing of the same kind are preferred. It is specifically TiO₂,

ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, and Nb₂O₅ preferably, and is TiO₂ especially preferably. It can form using a method of application, a spray pyrolysis process, a vacuum deposition method, a sputtering process, the cast method, a spin coat method, dip coating, and an electrolytic plating method as a method of producing undercoat. It is a method of application and a spray pyrolysis process preferably, and is a spray pyrolysis process especially preferably. The binder resin which cannot carry out the trap of the positive hole easily if needed when forming with a method of application, The coating solution which added additives, such as application-properties improving agents, such as a leveling agent and a surface active agent, and dissolved is adjusted, a spin coat method, a dip coating method, the air knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, and the gravure coating method -- or, It can apply by methods, such as an extrusion die coating method which uses a hopper given in US,2681294,B, and a positive hole transportation layer can be formed.

[0018]When TiO₂ undercoat is provided with a spray pyrolysis process, The method of blowing off a titanium compound solution to misty state, and providing undercoat on the conductive substrate currently heated can be used, and it is indicated to Electrochimica Acta, vol40, and No.5,643-652 page (1995). As a desirable titanium compound in this case, titanium tetraethoxide, Titanium tetra isopropoxide, titanium tetrabutoxide, Titanium acetylacetonate, di-isopropoxy titanium bisacetylacetonate, It is tetratitanium tetrachloride etc., is titanium tetra isopropoxide, titanium acetylacetonate, and di-isopropoxy titanium bisacetylacetonate preferably, and is titanium tetra isopropoxide especially preferably. These titanium compounds can be used with the solvent which dissolves it. Desirable solvents are methanol, ethanol, isopropanol, and acetylacetone, and are ethanol, isopropanol, and acetylacetone preferably. These solvents may be mixed and used. As concentration of a titanium compound, it is 2 or less mol/l of 0.05 or more mol/l that it is [0.01 or more mol/l] 5 or less mol/l desirable still more preferably, and it is 1 mol/l. or less of 0.05 or more mol/l especially preferably. As a temperature of a conductive substrate, not less than 200 °C 600 °C or less is not less than 300 °C 600 °C or less desirable still more preferably, and is not less than 350 °C 500 °C or less especially preferably. The desirable thickness of undercoat is 5-1000 nm or less, and its 10-500 nm is still more preferred.

[0019](C) In a photosensitive layer photosensitive layer, a semiconductor particulate acts as a photo conductor, absorbs light, performs charge separation, and produces an electron and a positive hole. In the semiconductor by which dye sensitizing was carried out, the development of optical absorption, the electron by this, and a positive hole takes place mainly in a pigment, and a semiconductor particulate receives this electron (or positive hole), and bears the role to transmit. As for the semiconductor used by this invention, it is preferred that it is an n-type semiconductor which gives anodic current by a conductor electron serving as a carrier under light excitation.

[0020](1) An element semiconductor like silicon and germanium as a semiconductor particulate semiconductor particulate, the chalcogenide (for example, an oxide and sulfide.) of an III-V system compound semiconductor and metal Compounds (for example, strontium titanate, calcium titanate, titanium sodium, barium titanate, potassium niobate, etc.) etc. which have perovskite structure, such as selenide, can be used. The metallic element of these simple substances or a compound is the first main metallic element that constitutes a photosensitive layer.

[0021]As desirable metal being chalcogenide, titanium, tin, zinc, iron, tungsten, Zirconium, hafnium, strontium, indium, cerium, The oxide of yttrium, lanthanum, vanadium, niobium, or a tantalum, cadmium, zinc, lead, silver, antimony or the sulfide of bismuth, cadmium or leaden selenide, telluride of cadmium, etc. are mentioned. As other compound semiconductors, the selenide of phosphide, such as zinc, gallium, indium, and cadmium, gallium arsenide, or copper-indium, the sulfide of copper-indium, etc. are mentioned.

[0022][the desirable example of the semiconductor particulate used for this invention] Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, CdTe, GaP, InP, GaAs, CuInS₂, Are particles, such as CuInSe₂, and more preferably TiO₂, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, or Nb₂O₅, Or it is a titanate acid alkaline earth metal or titanate acid alkali metal particles, and is TiO₂, ZnO, SnO₂, or Nb₂O₅ particles especially preferably, and they are TiO₂ particles most preferably. These semiconductors may be used independently and may be used as composites (a mixture, a mixed crystal, a solid solution, etc.).

[0023]A single crystal or polycrystal may be sufficient as the semiconductor particulate used for this invention. Although the single crystal from a viewpoint of conversion efficiency is preferred, from viewpoints of a manufacturing cost, raw-material reservation, an energy payback time, etc., polycrystal is preferred and especially the porous membrane that consists of semiconductor particulates is preferred.

[0024]Although the grain size of a semiconductor particulate is generally an order of nm-μm, as for the mean particle diameter of the primary particle for which it asked from the diameter when the project area was converted into the circle, it is preferred that it is 5-200 nm, and its 8-100 nm is more preferred. It is preferred that the grain with a grain size of not less than 10 nm and the grain with a grain size of 10 nm or less are contained in this invention. As for the mean particle diameter of the semiconductor particulate (aggregated particle) in dispersion liquid, 0.01-30 micrometers is preferred.

[0025]Two or more kinds of particles from which particle size distribution differs may be mixed, and it is preferred that the average size of small grains is 10 nm or less in this case. A grain size is big, for example, an about 300-nm semiconductor grain may be mixed in order to scatter incident light and to raise an optical capture rate.

[0026]As a method of producing a semiconductor particulate, Sumio Sakuhana's company of the "science of sol-gel method" AGUNE ** style (1998), A sol-gel method given in "the thin-layer-coating art by a sol-gel method" (1995), etc. of TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE, "synthesis of the monodisperse particle by the new synthetic process gel -**** method and size form control" of Tadao Sugimoto -- wait -- ****, the 35th volume, No. 9, and the gel -**** method of a 1012-1018 pages (1996) description are preferred. The method of producing an oxide for the chloride which Degussa developed by high temperature hydrolysis in an acid water matter salt is also preferred.

[0027]When a semiconductor particulate is titanium oxide, each of above-mentioned sol-gel methods, gel -**** methods, and high temperature hydrolysis methods in the inside of the acid water matter salt of a chloride is preferred, but the sulfuric acid method and chlorine method of a description can also be further used for Manabu Seino's "titanium oxide physical-properties and applied technology" Gihodo Shuppan (1997). Furthermore, as a sol-gel method, the method of the journal OBU American ceramic society of Barbe

and others, the 80th volume, No. 12, and a 3157-3171 pages (1997) description, The method of chemistry OBU MATERIARUZU of Burnside and others, the 10th volume, No. 9, and a 2419-2425-page description is also preferred.

[0028]Although titanium oxide mainly has an anatase type and two kinds of rutile type crystal forms, in this invention, its anatase type is preferred. In the case of both mixture, the one where an anatase type content is higher is preferred, and it is still more preferred that it is not less than 80%. It can ask for an anatase content with an X-ray diffraction method, and can ask for it from the ratio of the diffraction peak intensity originating in anatase and rutile.

[0029](2) In order to apply a semiconductor corpuscle film semiconductor particulate on a conductive substrate, the above-mentioned sol-gel method other than the method of applying the dispersion liquid or the colloidal solution of a semiconductor particulate on a conductive substrate, etc. can also be used. When fertilization of a photoelectric conversion element, the physical properties of semiconductor particulate liquid, the flexibility of a conductive substrate, etc. are taken into consideration, the wet film production method is comparatively advantageous. As the wet film production method, a method of application and the printing method are typical.

[0030]As a dispersion medium, water or various kinds of organic solvents (for example, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, dichloromethane, acetone, acetonitrile, ethyl acetate, etc.) are mentioned. In the case of dispersion, polymer like polyethylene glycol, a surface active agent, an acid, or a chelating agent may be used as a dispersing agent if needed. Since the semiconductor layer which regulation of the viscosity of dispersion liquid is attained and does not separate further easily due to changing the molecular weight of polyethylene glycol can be formed or the voidage of a semiconductor layer can be controlled, it is preferred to add polyethylene glycol.

[0031]The layer of a semiconductor particulate can carry out multilayer spreading of the dispersion liquid of a semiconductor particulate with which not only a lamina but a grain size is different, or can also carry out multilayer spreading of the coating layer containing the semiconductor particulate (or a different binder, additive) from which a kind differs. Also when thickness is insufficient, multilayer spreading is effective at one-time spreading. The extrusion method or the slide hopper method is suitable for multilayer spreading. When carrying out multilayer spreading, a multilayer may be applied simultaneously, and two coats may be given one by one about ten times from several times. If it is two coats further one by one, screen printing can also be used preferably.

[0032]Since the support pigment quantity per unit project area increases so that the thickness (it is the same as the thickness of a photosensitive layer) of a semiconductor particle layer generally becomes thick, the capture rate of light becomes high, but since the generated diffusion length of electron increases, the loss by charge recombination also becomes large. Therefore, the desirable thickness of a semiconductor particle layer is 0.1-100 micrometers. When using for a solar cell, as for the thickness of a semiconductor particle layer, 1-30 micrometers is preferred, and its 2-25 micrometers are more preferred. As for the base material 1m^2 per coverage of a semiconductor particulate, 0.5-100g are preferred, and 3-50g are more preferred.

[0033]While contacting semiconductor particulates electronically after applying a semiconductor particulate on a conductive substrate, in order to raise improvement in film strength, and adhesion with a base material, it is necessary to calcinate by the

already described method. Heat-treating as calcination is preferred. It was already said that this calcination is performed under existence of the second above mentioned metallic element. When using the low base material of a melting point or softening temperature like a polymer film, high temperature processing is not preferred in order to cause deterioration of a base material. It is preferred that it is low temperature as much as possible also from the viewpoint of cost. Low-temperature-izing is possible by exposure to an exposure, electric field, or magnetic field of electromagnetic waves, and energization. further -- the time of calcination -- concomitant use and the mineral acid of a small semiconductor particulate of 5 nm or less -- or, It becomes possible still more easily by carrying out under the thing coexistence which hydrolyzed completely partially the compound containing the alkoxide compound, the halide, or the equivalent replaceable group of the metal which constitutes a semiconductor, and polymerized completely partially.

[0034]It is the purpose of increasing the surface area of conductor particles in the second half of calcination, or raising the purity near the semiconductor particulate, and raising the electron injection efficiency from a pigment to a semiconductor particulate, and electrochemical plating treatment using the chemical plating treatment and the titanium trichloride aqueous solution using a titanium tetrachloride aqueous solution may be performed, for example.

[0035]As for a semiconductor particulate, what has large surface area is preferred so that many pigments can be adsorbed. For this reason, as for the surface area in the state where the layer of the semiconductor particulate was applied on the base material, it is preferred that they are 10 or more times to a project area, and it is preferred that they are further 100 or more times. Although this maximum does not have restriction in particular, they are usually about 1000 times.

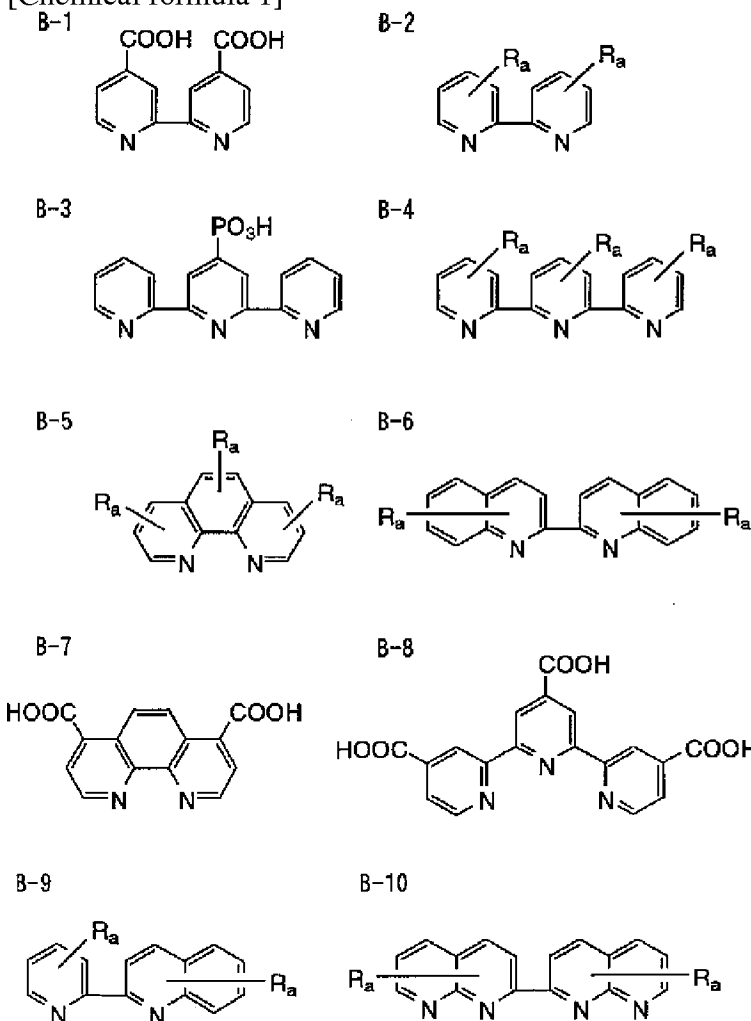
[0036](3) The sensitizing dye used for a pigment photosensitive layer has absorption in a visible range or a near-infrared region, if it is a compound which can carry out sensitization of the semiconductor, it can be arbitrarily used for it, but an organometallic complex pigment, a methine pigment, a porphyrin system pigment, or a phthalocyanine system pigment is preferred. Since the wavelength band of photoelectric conversion is made large as much as possible and conversion efficiency is raised, two or more kinds of pigments can be used together or mixed. In this case, the pigment used together or mixed and its rate can be chosen so that it may double with the target wavelength band and intensity distribution of a light source.

[0037]As for such a pigment, it is preferred to have the suitable bond groups (interlocking group) which has adsorption capability to the surface of a semiconductor particulate. An acidic group like a COOH group, OH group, an SO₃H group, a -P(O)(OH)₂ group, or a -OP(O)(OH)₂ group as desirable bond groups, Or the chelation group which has pi conductivity like oxime, dioxime, hydroxyquinoline, salicylate, or an alpha-ketoeno rate is mentioned. A COOH group, a -P(O)(OH)₂ group, or especially a -OP(O)(OH)₂ group is especially preferred. These groups may form the alkali metal etc. and the salt, and may form inner salt. If an acidic group is contained like [in case a methine chain forms a squarylium ring and a crocodile NIUMU ring] in the case of a poly methine pigment, it will be good also considering this portion as bond groups.

[0038]Hereafter, the desirable sensitizing dye used for a photosensitive layer is explained concretely.

(a) When organometallic complex pigment color matter is metal complex coloring matter, a metal-phthalocyanines pigment, a metalloporphyrin pigment, or a ruthenium complex pigment is preferred, and especially a ruthenium complex pigment is preferred. As a ruthenium complex pigment, for example A U.S. Pat. No. 4927721 item, said 4684537 No., The complex pigment of a description is mentioned to said 5084365 No., said 5350644 No., said 5463057 No., said 5525440 No., JP,H7-249790,A, Patent Publication Heisei No. 504512 [ten to], WO 98/No. 50393, JP,2000-26487,A, etc. [0039]Furthermore, the above-mentioned ruthenium complex pigment is following general formula (I):(A₁) pRu (B-a) (B-b) (B-c).... General formula (I) It is preferred for it to be alike and to be expressed more. A₁ has the preferred ligand chosen from the group which expresses the ligand of 1 or 2 seats and consists of a derivative of Cl, SCN, H₂O, Br, I, CN, NCO, SeCN and beta-diketones, oxalic acid, and dithiocarbamic acid among general formula (I). p is an integer of 0-3. B-a, B-b, and B-c are the following formulas B-1 to B-10 independently, respectively. : [0040]

[Chemical formula 1]



[0041](If a hydrogen atom or a substituent is expressed and it is considered as a substituent.) [among the above-mentioned formula] [Ra] The alkyl group which is not substituted [the substitution of a halogen atom and the numbers of carbon atoms 1-12, or

], The aryl group which is not substituted [the substitution of the aralkyl group which is not substituted / the substitution of the numbers of carbon atoms 7-12, or /, or the numbers of carbon atoms 6-12, or], A carboxylic acid group and a phosphate group (the acid radical of these may form the salt) are mentioned, Straight chain shape or branched state may be sufficient as the alkyl portions of an alkyl group and an aralkyl group, and a monocycle or polycyclic (condensed ring, ring set) may be sufficient as the aryl portions of an aryl group and an aralkyl group. The organic ligand chosen from the compound expressed is expressed. B-a, B-b, and B-c may be the same, or may differ from each other, and any one or two may be sufficient as them.

[0042] Although the desirable example of an organometallic complex pigment is shown below, this invention is not limited to these.

[0043]

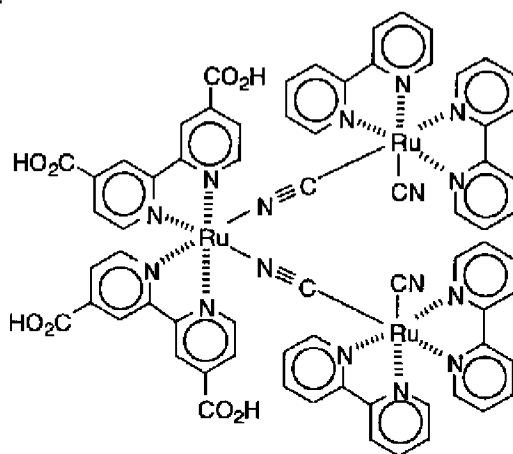
[Chemical formula 2]

No.	A ₁	p	B-a	B-b	B-c	Ra
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

[0044]

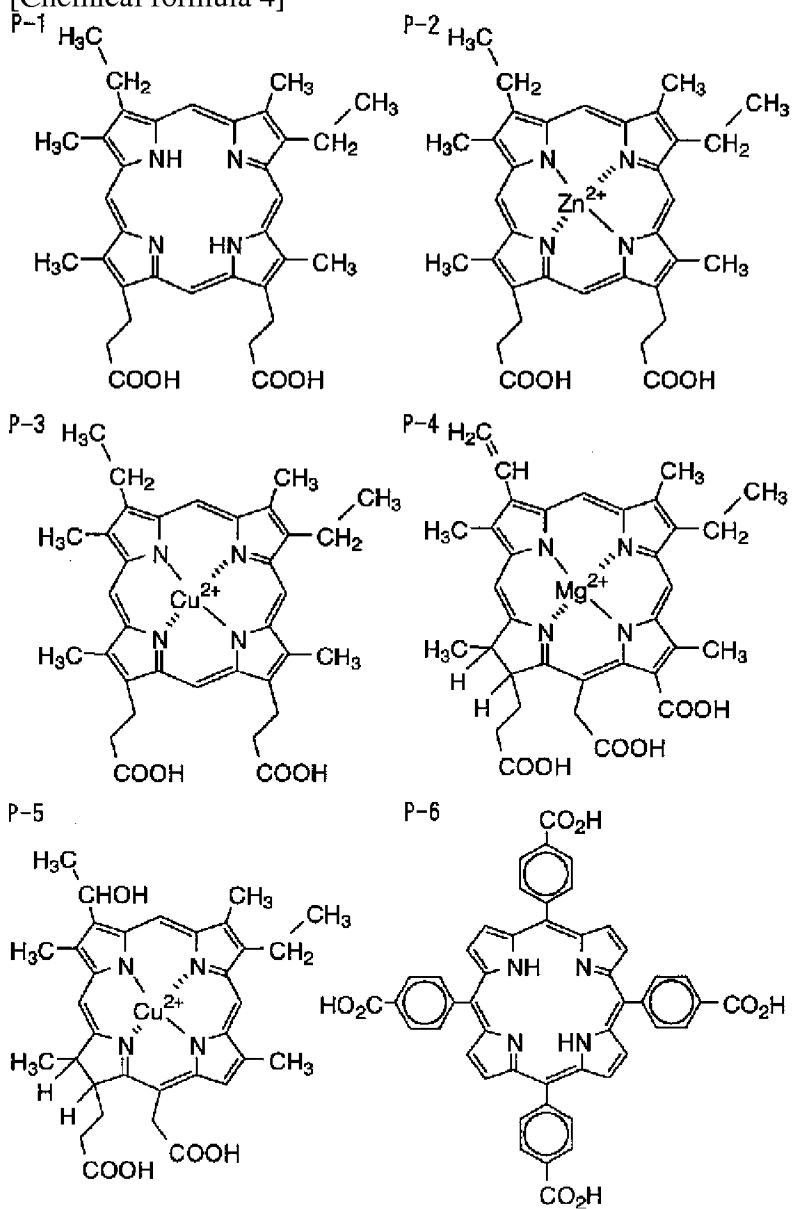
[Chemical formula 3]

R-14



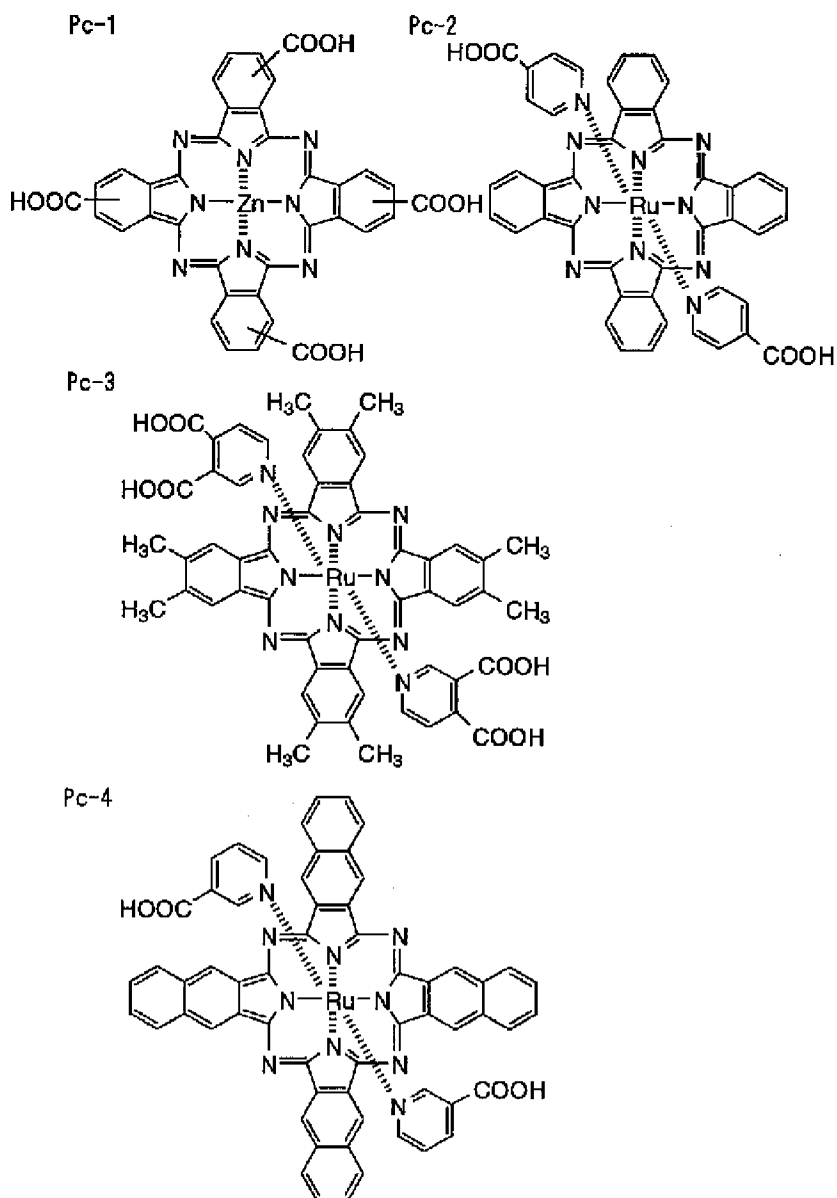
[0045]

[Chemical formula 4]



[0046]

[Chemical formula 5]



[0047](b) The methine pigments with a preferred pigment used for methine pigment this invention are poly methine pigments, such as cyanine dye, merocyanine dye, and a SUKUWARIRIUMU pigment. [the example of the poly methine pigment preferably used by this invention] JP,H11-35836,A, JP,H11-67285,A, JP,H11-86916,A, They are JP,H11-97725,A, JP,H11-158395,A, JP,H11-163378,A, JP,H11-214730,A, JP,H11-214731,A, JP,H11-238905,A, European patent No. 892411, and a pigment given in each the 911841 No. Description.

[0048](4) In order to make a pigment stick to the adsorption semiconductor particulate of the pigment to a semiconductor particulate, the method of immersing the conductive substrate which has the semiconductor particle layer dry well in the solution of a pigment, or applying the solution of a pigment to a semiconductor particle layer can be used. In the case of the former, it is usable in dip coating, a dip method, the roller method, the air knife method, etc. In the case of dip coating, adsorption of a pigment may

be performed at a room temperature, and it may carry out by carrying out heating flowing back as indicated to JP,H7-249790,A. Latter coating methods include the wire bar method, the slide hopper method, the extrusion method, the curtain method, spin method, a spray method, etc. one desirable as a solvent which dissolves a pigment -- alcohols (methanol.) nitrile (acetonitrile.), such as ethanol, t-butanol, and benzyl alcohol Nitromethanes, such as propionitrile and 3-methoxy propionitrile, halogenated hydrocarbon (dichloromethane, dichloroethane, and chloroform.) Ether, such as chlorobenzene (diethylether, tetrahydrofuran, etc.), dimethyl sulfoxide and amide (N, N dimethylformamide.) N-methyl pyrrolidone, such as N,N-dimethyl acetamido, 1,3-dimethylimidazolidinone, 3-methyl oxazolidinone, ester species (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), Carbonate, ketone (diethyl carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc.), hydrocarbons (acetone, 2-butanone, cyclohexanone, etc.) (hexane, light petroleum, benzene, toluene, etc.), and these mixed solvents are mentioned.

[0049]All the amounts of adsorption of a pigment have preferred per [unit surface area (1m^2) / 0.01] - 100mmol of a porosity semiconductor electrode board. As for the amount of adsorption to the semiconductor particulate of a pigment, it is preferred that it is the range of per [semiconductor particulate 1g / 0.01] - 1mmol. The sensitization effect in a semiconductor is fully acquired by considering it as the amount of adsorption of such a pigment. On the other hand, if there are too few pigments, the sensitization effect will become insufficient, and if there are too many pigments, the pigment which has not adhered to a semiconductor will float, and it becomes the cause of reducing the sensitization effect. In order to increase the amount of adsorption of a pigment, heat-treating before adsorption is preferred. After heat-treatment, in order to avoid that water sticks to the semiconductor particulate surface, it is preferred to make a pigment adsorb quickly among 40-80 **, without returning to ordinary temperature. A colorless compound may be added to a pigment and coadsorption may be carried out to a semiconductor particulate in order to reduce interactions, such as condensation between pigments. The effective compound for this purpose is a compound with surface activity character and structure, for example, the steroid compound (for example, chenodexychoic acid) which has a carboxyl group, and the surface active agent of sulfonate are mentioned.

[0050]As for an unadsorbed pigment, it is preferred that washing removes promptly after adsorption. It is preferred that use a wet cleaning tank and an organic solvent like polar solvents, such as acetonitrile, and an alcohols solvent washes. After adsorbing a pigment, amines may be used and the surface of a semiconductor particulate may be processed. As desirable amines, pyridine, 4-t-butyl pyridine, polyvinyl pyridine, etc. are mentioned. When these are fluids, it may use as it is, and it may dissolve and use for an organic solvent.

[0051](D) A charge transfer layer charge transfer layer is a layer containing the charge transporting material which has the function to supplement the oxidant of a pigment with an electron. [as an example of the typical charge transporting material which can be used by this invention] ** The solution (electrolyte) which the ion of the oxidation reduction pair dissolved as an ion transport material, what is called a gel electrolyte with which the gel of the polymer matrix was impregnated in the solution of the oxidation reduction pair, the fused salt electrolyte containing a oxidation reduction counter ion, and also a solid electrolyte are mentioned. Carrier movement in ** solid other than the charge

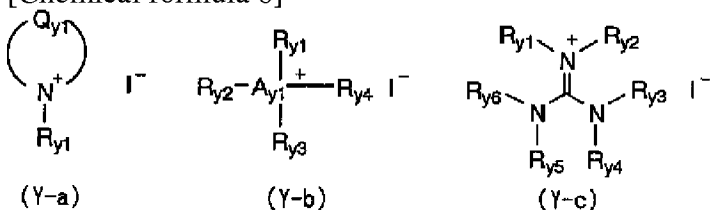
transporting material in which an ion is concerned can also use an electron transport material and positive hole (hole) transportation material as a material in connection with electric conduction.

[0052](1) The fused salt electrolyte used for a fused salt electrolyte charge transfer layer is preferred especially from a viewpoint of coexistence of photoelectric conversion efficiency and endurance. The electrolyte which contains known iodine salt, such as pyridinium salt, imidazolium salt, a triazolium salt, etc. which are indicated, for example to WO 95/No. 18456, JP,H8-259543,A, Electrochemistry Sub-Division, the 65th volume, No. 11, 923 pages (1997), etc., as a fused salt electrolyte can be mentioned. The ordinary-temperature-molten-salt electrolyte which is in a molten state near a room temperature especially is preferred.

[0053]As a fused salt which can be used preferably, what is expressed by either a following general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) is mentioned.

[0054]

[Chemical formula 6]



[0055] Q_{y1} expresses the atomic group who can form the aromatic cation of 5 or 6 membered-rings with a nitrogen atom among a general formula (Y-a). As for Q_{y1} , it is preferred to be constituted by one or more sorts of atoms chosen from the group which consists of a carbon atom, a hydrogen atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom. More the five-membered ring formed, without Q_{y1} An oxazole ring, a thiazole ring, An imidazole ring, a pyrazole ring, an isoxazol ring, a thiadiazole ring, It is preferred that they are an oxadiazole ring or a triazole ring, it is more preferred that they are an oxazole ring, a thiazole ring, or an imidazole ring, and it is preferred that they are especially an oxazole ring or an imidazole ring. As for six membered-rings formed of Q_{y1} , it is preferred that they are a pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyridazine ring, a pyrazine ring, or a triazine ring, and it is more preferred that it is a pyridine ring.

[0056] A_{y1} expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a general formula (Y-b).

[0057][a general formula (Y-a), (Y-b) and (Y-c) inner $\text{R}_{y1} - \text{R}_{y6}$] It is an alkyl group (even if it is the numbers of carbon atoms 1-24 and straight chain shape preferably and is branched state) which is not substituted [substitution or] independently, respectively. May be a ring type and For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a 2-ethylhexyl group, t-octyl group, a decyl group, dodecyl, a tetradecyl group, 2-hexyldecyl group, Alkenyl groups which are not substituted [substitution or], such as an octadecyl group, a cyclohexyl group, and a cyclopentyl group (it may be the numbers of carbon atoms 2-24 and straight chain shape preferably, or may be branched state, and) For example, a vinyl group, an allyl group, etc. are expressed, and it is an alkyl group of the numbers of carbon atoms 2-18, or an alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-18 more preferably, and is an alkyl group of the numbers of carbon atoms 2-6 especially

preferably.

[0058] Among Ry_1 in a general formula (Y-b) - Ry_4 , the non-aromatic ring in which two or more connect with mutually and they contain Ay_1 may be formed, among Ry_1 in a general formula (Y-c) - Ry_6 , two or more may connect mutually and they may form a ring system.

[0059] [a general formula (Y-a), (Y-b), inner Qy_1 and $Ry_1 - Ry_6$] May have a substituent and, [as an example of a desirable substituent] halogen atoms (F, Cl, Br, I, etc.), a cyano group, and an alkoxy group (a methoxy group.) aryloxy groups (phenoxy group etc.), such as an ethoxy group, and an alkylthio group (a methylthio group.) Alkoxycarbonyl groups, such as an ethyl thio group (ethoxycarbonyl group etc.), carbonate groups (ethoxycarbonyloxy group etc.) and an acyl group (an acetyl group.) sulfonyl groups (a methane sulfonyl group.), such as a propionyl group and benzoyl Acyloxy groups, such as a benzenesulfonyl group (an acetoxo group, a benzoyloxy group, etc.), A sulfonyloxy group (a methane sulfonyloxy group, a toluenesulfonyloxy group, etc.), phosphonyl groups (diethyl phosphonyl group etc.) and an amide group (an acetyl amino group.) Carbamoyl groups, such as a benzoylamino group (N and N-dimethylcarbamoyl group etc.), alkyl groups (a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a cyclo propyl group, a butyl group, a 2-carboxyethyl group, benzyl, etc.), aryl groups (a phenyl group, a toluyl group, etc.), and a heterocycle group (a pyridyl group.) Alkenyl groups (a vinyl group, 1-propenyl group, etc.), such as an imidazolyl group and a furanyl group, etc. are mentioned.

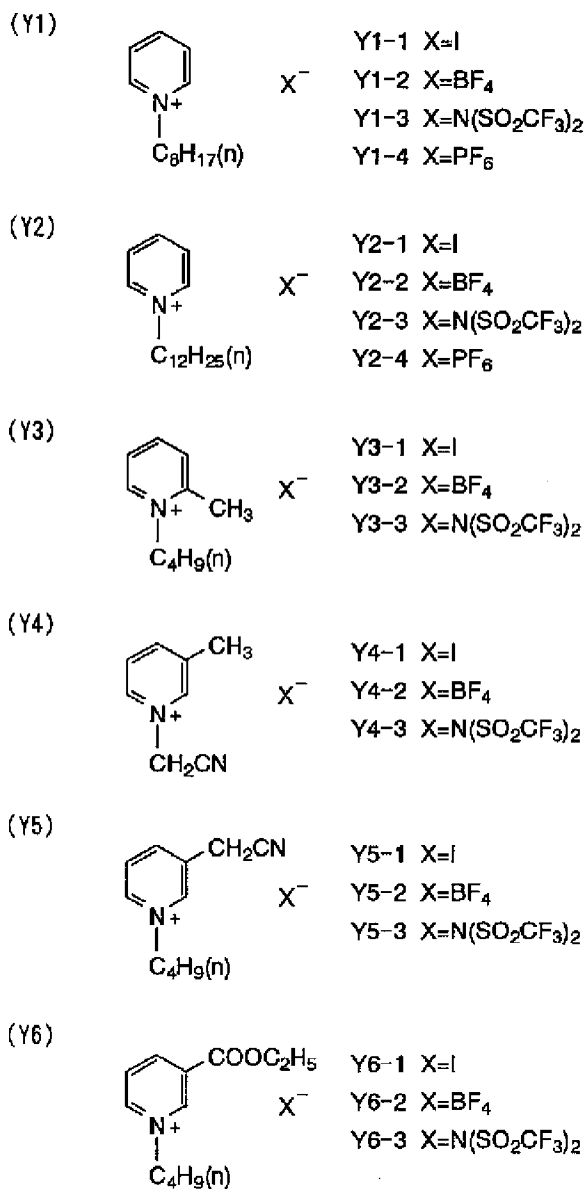
[0060] The compound expressed by a general formula (Y-a), (Y-b), or (Y-c) may form a polymer via Qy_1 or $Ry_1 - Ry_6$.

[0061] These fused salts can also be used together with the fused salt which could use it alone, or could use it having mixed two or more sorts and which replaced the iodine anion with other anions. [as an iodine anion and an anion to replace] Halide ion, NSC^- (Cl^- , Br^- , etc.), BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- , Ph_4B^- , and $(CF_3SO_2)_3C^-$ etc. are mentioned as a desirable example -- $(CF_3SO_2)_2N^-$ -- or BF_4^- -- it is -- a thing is more preferred. Other iodine salt, such as LiI , can also be added.

[0062] Although the example of the fused salt preferably used by this invention is given to below, it is not necessarily limited to these.

[0063]

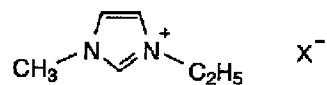
[Chemical formula 7]



[0064]

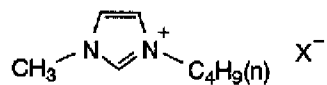
[Chemical formula 8]

(Y7)



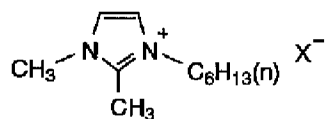
Y7-1 $X=I$
Y7-2 $X=BF_4$
Y7-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$
Y7-4 $X=Br$

(Y8)



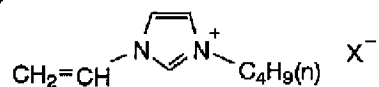
Y8-1 $X=I$
Y8-2 $X=BF_4$
Y8-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y9)



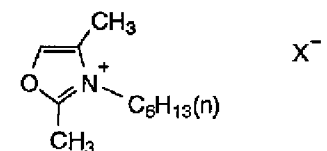
Y9-1 $X=I$
Y9-2 $X=BF_4$
Y9-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y10)



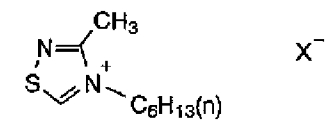
Y10-1 $X=I$
Y10-2 $X=BF_4$
Y10-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y11)



Y11-1 $X=I$
Y11-2 $X=BF_4$
Y11-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

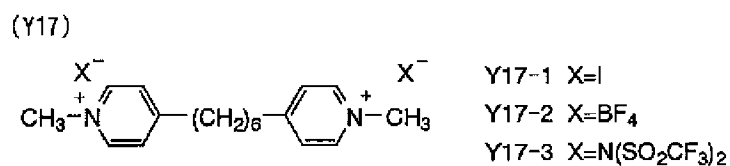
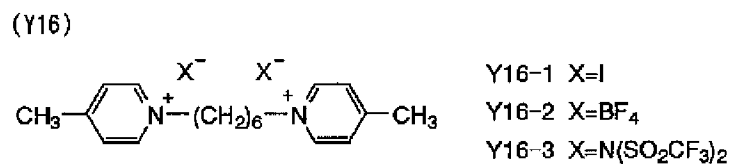
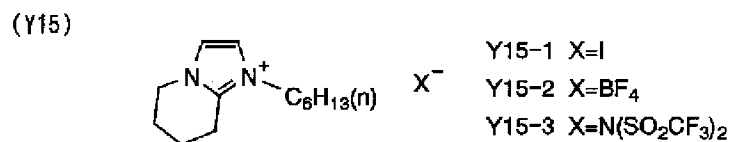
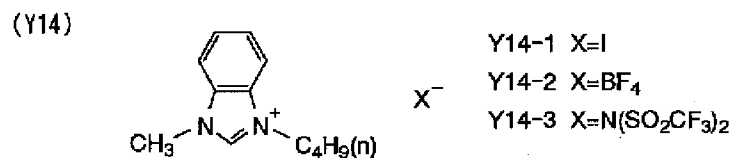
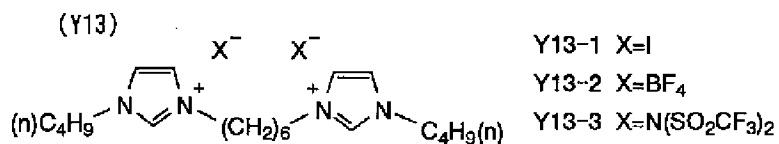
(Y12)



Y12-1 $X=I$
Y12-2 $X=BF_4$
Y12-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

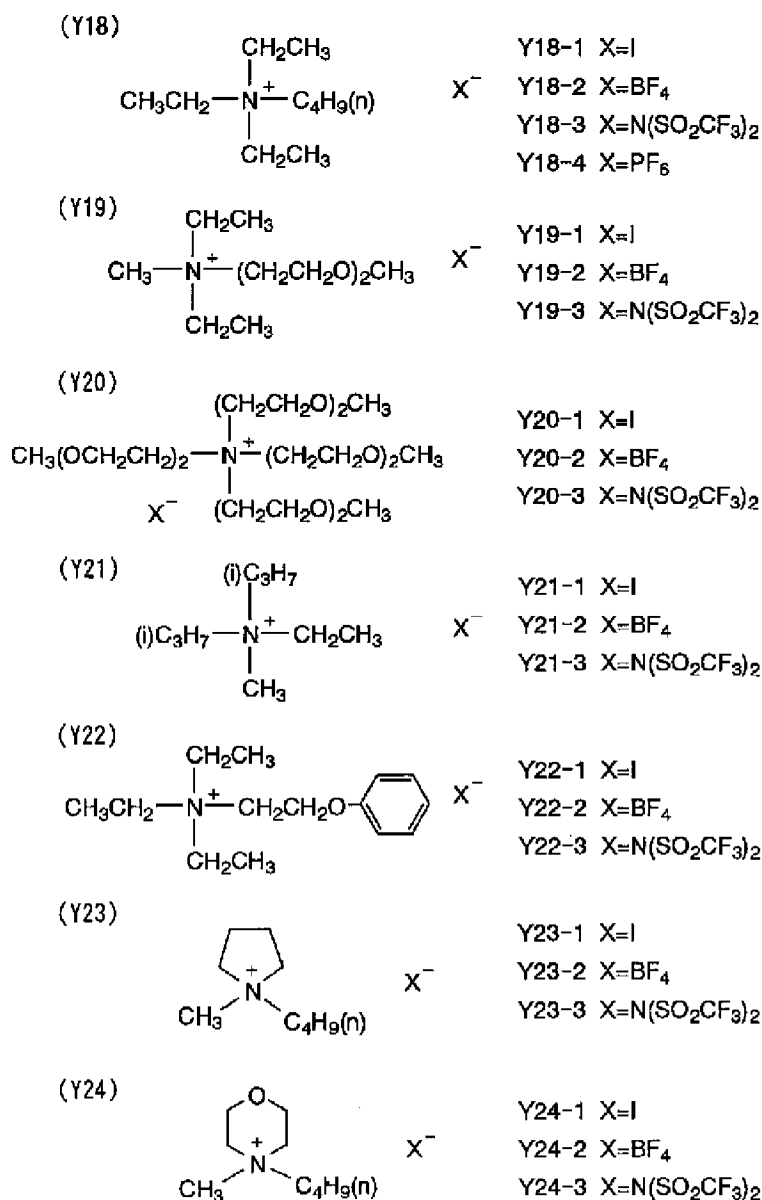
[0065]

[Chemical formula 9]



[0066]

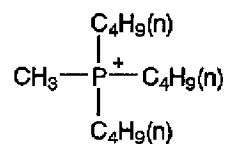
[Chemical formula 10]



[0067]

[Chemical formula 11]

(Y25)



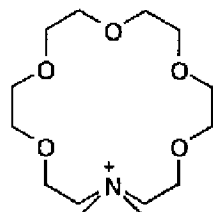
X⁻

Y25-1 X=I

Y25-2 X=BF₄

Y25-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y26)



X⁻

Y26-1 X=I

Y26-2 X=BF₄

Y26-3 X=N(SO₂CF₃)₂



(Y27)



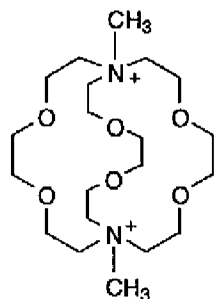
X⁻

Y27-1 X=I

Y27-2 X=BF₄

(CH₂CH₂O)₂OCH₂CH₃ Y27-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y28)



X⁻

Y28-1 X=I

Y28-2 X=BF₄

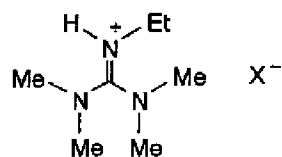
Y28-3 X=N(SO₂CF₃)₂

X⁻

[0068]

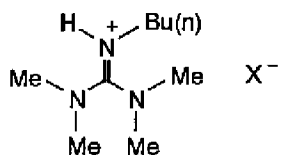
[Chemical formula 12]

(Y29)



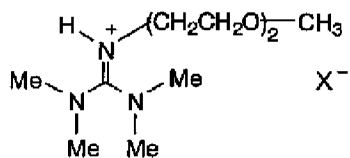
Y29-1 $\text{X}=\text{I}$
Y29-2 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
Y29-3 $\text{X}=\text{BF}_4$
Y29-4 $\text{X}=\text{PF}_6$

(Y30)



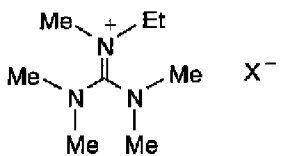
Y30-1 $\text{X}=\text{I}$
Y30-2 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
Y30-3 $\text{X}=\text{BF}_4$
Y30-4 $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$

(Y31)



Y31-1 $\text{X}=\text{I}$
Y31-2 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
Y31-3 $\text{X}=\text{BF}_4$

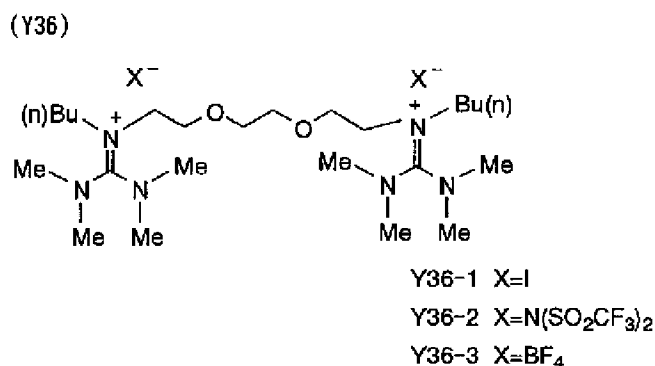
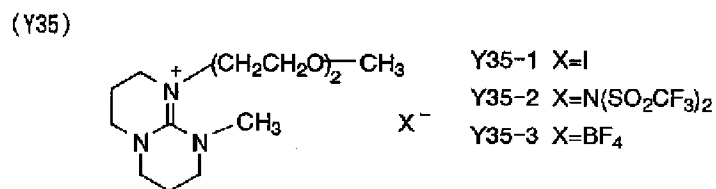
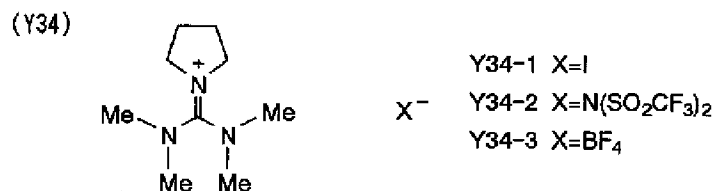
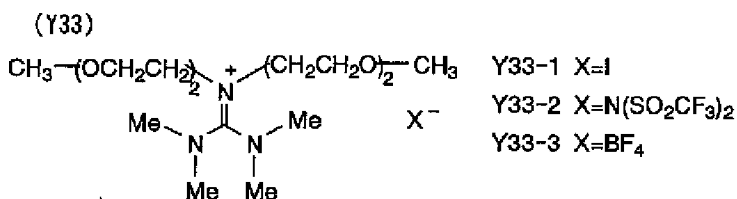
(Y32)



Y32-1 $\text{X}=\text{I}$
Y32-2 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
Y32-3 $\text{X}=\text{BF}_4$

[0069]

[Chemical formula 13]



[0070] It is more desirable for what is a molten state at ordinary temperature to be preferred as for the above-mentioned fused salt electrolyte, and not to use a solvent. Although the solvent mentioned later may be added, as for the content of a fused salt, it is preferred that it is more than 50 mass % to the whole electrolyte composition, and it is preferred that it is especially more than 90 mass %. It is preferred that more than 50 mass % is iodine salt among salts.

[0071] It is preferred to add iodine to an electrolyte composition, as for the content of iodine, it is preferred that it is [as opposed to / the whole electrolyte composition / in this case] 0.1 to 20 mass %, and it is more preferred that it is 0.5 to 5 mass %.

[0072] (2) As for an electrolyte, when using an electrolyte for an electrolyte charge transfer layer, it is preferred to comprise an electrolyte, a solvent, and an additive. The electrolyte of this invention is the combination () of I₂ and iodide. [as iodide] [LiI and] Metal iodides, such as NaI, KI, CsI, and CaI₂, or tetra alkylammonium iodide, The iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as pyridinium iodide and imidazolium iodide, etc., Combination of Br₂ and a bromide () [as a bromide] [LiBr, NaBr and] Metal bromides, such as KBr, CsBr, and CaBr₂, or a tetra alkylammonium star's picture, The others which are the bromine salt of the 4th class ammonium compounds, such as a pyridinium star's picture, etc., Sulfur compounds, such as metal complexes, such as a

ferrocyanic acid salt-ferricyanic acid salt and ferrocene ferricinium ion, polysodium sulfide, and alkyl thiol alkyl disulfide, a viologen pigment, hydroquinone quinone, etc. can be used. The electrolyte which combined the iodine salt of the 4th class ammonium compounds, such as I_2 , LiI, pyridinium iodide, imidazolium iodide, also in this is preferred. The electrolyte mentioned above may be mixed and used.

[0073]Desirable electrolytic concentration is less than more than 0.1M15M, and is less than more than 0.2M10M still more preferably. The addition concentration of desirable iodine in the case of adding iodine to an electrolyte is less than more than 0.01M0.5M.

[0074]As for the solvent used for an electrolyte, it is desirable for permittivity to be high in improving ionic mobility low, and for viscosity to be a compound which improves effective-carriers concentration and can reveal the outstanding ion conductivity. As such a solvent, carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Heterocyclic compounds, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, dioxane, Ether compounds, such as diethylether, ethylene glycol dialkyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, polyethylene glycol dialkyl ether, Catenoid ether, such as polypropylene glycol dialkyl ether, Methanol, ethanol, ethylene glycol monoalkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, polyethylene glycol monoalkyl ether, Alcohols, such as polypropylene glycol monoalkyl ether, Ethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol, The polyhydric alcohol class of polypropylene glycol, glycerol, etc., acetonitrile, Aprotic polar substances, such as nitril compounds, such as guru TAROJI nitrile, methoxy acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, water, etc. can be used.

[0075]At this invention, it is J. Am. Ceram. Soc. and 80. (12) Basic compounds, such as tert-butyl pyridine which is indicated to 3157-3171 (1997), 2-picoline, 2,6-lutidine, can also be added. The desirable density range in the case of adding a basic compound is less than more than 0.05M2M.

[0076](3) It can also be used in gel electrolyte this invention, making an electrolyte able to gel with techniques, such as polymer addition, oil gelatinizing agent addition, a polymerization containing polyfunctional monomer, and crosslinking reaction of polymer (solidification). When making it gel by polymer addition, it is "Polymer Electrolyte Reviews-1 and 2 (J.). [R.MacCallum and C.A. Vincent] [jointly and] Although the compound indicated to ELSEVIER APPLIED SCIENCE" can be used, especially polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride can be used preferably. With oil gelatinizing agent addition. It is J. Chem Soc. Japan, Ind. Chem.Sec., 46,77 9(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc.,Chem. Com when making it gel. mun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35-1949 (1996), Although Chem. Lett., 1996, 885, J. Chm. Soc., Chem. Commun., 1997, and the compound indicated to 545 can be used, a desirable compound is a compound which has amide structure in molecular structure.

[0077]When making an electrolyte gel by the crosslinking reaction of polymer, it is desirable to use together polymer and the cross linking agent containing the reactive group which can construct a bridge. The reactive group in which desirable bridge formation is possible In this case, nitrogen-containing heterocycle. Are (for example, a pyridine ring, an imidazole ring, a thiazole ring, an oxazole ring, a triazole ring, a morpholine ring, a piperidine ring, a piperazine ring, etc.), and, [a desirable cross linking agent] They are the reagents (for example, alkyl halide, aralkyl halide, sulfonate, acid anhydride, acid chloride, an isocyanate, etc.) of two or more organic functions in which

an electrophilic reaction is possible to a nitrogen atom.

[0078](4) In hole transporting material this invention, the hole transporting material of the solid which combined organicity, inorganic matter, or these both can be used instead of ion-conductive electrolytes, such as a fused salt.

(a), [as an organic hole transporting material applicable to organic hole transporting material this invention] J. Hagen et al., Synthetic Metal 89 (1997) 215-220, Nature, Vol.395, 8 Oct. 1998, p583-585 and WO97/10617, JP,S59-194393,A, JP,H5-234681,A, US,4,923,774,B, JP,H4-308688,A, US,4,764,625,B, JP,H3-269084,A, JP,H4-129271,A, JP,H4-175395,A, JP,H4-264189,A, JP,H4-290851,A, JP,H4-364153,A, JP,H5-25473,A, JP,H5-239455,A, JP,H5-320634,A, JP,H6-1972,A, JP,H7-138562,A, JP,H7-252474,A, The triphenylene derivatives of a description can be preferably used for aromatic amine, JP,H11-149821,A, JP,H11-148067,A, JP,H11-176489,A, etc. which are shown in JP,H11-144773,A etc. .Adv. Mater. 1997, 9, N0.7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No.3, and p303-307, JACS, Vol120, N0.4-1998, the oligo thiophene compound indicated in the p664-672 grade, K. Polypyrrole given in Murakoshi et al.,;Chem. Lett. 1997, and p471, ' -- 'Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1,2,3 and 4 (NALWA work.) The polyacetylene indicated to WILEY publication", and its derivative, Poly (p-phenylene) and its derivative, poly (p-phenylenevinylene), and its derivative, Conductive polymers, such as poly thienylene vinylene and its derivative, polythiophene and its derivative, poly aniline and its derivative, polytoluidine, and its derivative, can be used preferably.

[0079](b) A p type inorganic compound semiconductor can be used as an inorganic hole transporting material inorganic matter hole transporting material. As for the p type inorganic compound semiconductor of this purpose, it is preferred that a band gap is not less than 2 eV, and it is preferred that it is not less than 2.5 more eV. The ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor needs to be smaller than the ionization potential of conditions to the pigment adsorption electrode which can return the positive hole of a pigment. Although the range where the ionization potential of a p type inorganic compound semiconductor is preferred changes with pigments to be used, generally it is preferred that it is [not less than 4.5 eV] 5.5 eV or less, and it is preferred that it is [not less than 4.7 more eV] 5.3 eV or less. A desirable p type inorganic compound semiconductor is a compound semiconductor containing copper of monovalence, As an example of the compound semiconductor containing copper of monovalence, CuI, CuSCN, CuInSe₂, Cu(In, Ga) Se₂, CuGaSe₂, Cu₂O, CuS, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, etc. are mentioned. Also in this, CuI and CuSCN are preferred and CuI is the most preferred. As other p type inorganic compound semiconductors, GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₂, Cr₂O₃, etc. can be used. As for the desirable Hall mobility of the charge transfer layer containing a p type inorganic compound semiconductor, more than 10⁻⁴cm²/V-sec is below 10⁴cm²/V-sec, and more than 10⁻³cm²/V-sec is below 10³cm²/V-sec still more preferably. The desirable electric conductivity of a charge transfer layer of more than 10⁻⁸S/cm is below 10²S/cm, and more than 10⁻⁶S/cm is 10 or less S/cm still more preferably.

[0080]The positive hole transportation layer of this invention can perform acceptor doping, and it can also perform improving carrier concentration and electric conductivity if needed. [being preferably used as a dopant of this invention] Iodine, tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate, NOPF₆, SbCl₅, I₂, Br₂, HClO₄, (n-C₄H₉)

ClO_4 , trifluoroacetic acid, 4-dodecylbenzenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid, FeCl_3 , Although it is AuCl_3 , NOSbF_6 , AsF_5 , NOBF_4 , LiBF_4 , $\text{H}_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), and fullerene C_{60} grade, It is not limited to this. As for the desirable loadings in the case of adding a dopant, more than 0.0001 mass % is less than 5 mass % to a compound semiconductor, and, in the still more desirable range, more than 0.001 mass % is less than 3 mass %.

[0081](5) About the formation method of the formation charge transfer layer of a charge transfer layer, two kinds of methods are employable. One pastes the counter electrode together previously on the photosensitive layer, and it is the method of putting a liquefied charge transfer layer between the gap. Another is the method of giving a charge transfer layer directly on a photosensitive layer, and a counter electrode will be given after that.

[0082]In the case of the former, the ordinary pressure process of using the capillarity by immersion etc. as how to put a charge transfer layer, or the vacuum process of using a pressure lower than ordinary pressure and substituting the gaseous phase of a gap by the liquid phase can be used.

[0083]In the case of the latter, in a wet charge transfer layer, while it has been green, a counter electrode will be given, and the liquid disclosure preventive measure of an edge part will be given. There is the method of applying by a wet type in the case of a gel electrolyte, and solidifying by methods, such as a polymerization, and a counter electrode can also be given after drying and fixing in that case. As a method of giving a wet organicity hole transporting material besides an electrolyte, and a gel electrolyte, the same method as the above-mentioned semiconductor particle layer or grant of a pigment can be used.

[0084]In the case of the positive hole (hole) transportation material of a solid electrolyte or a solid, a charge transfer layer can be formed by dry membrane formation treatment of a vacuum deposition method, a CVD method, etc., and a counter electrode can also be given after that. An organic hole transporting material can be introduced into the inside of an electrode with techniques, such as a vacuum deposition method, the cast method, a method of application, a spin coat method, dip coating, an electrolytic polymerization method, and photoelectrical depolymerization method. Also in an inorganic solid compound, it can introduce into the inside of an electrode with techniques, such as the cast method, a method of application, a spin coat method, dip coating, and an electrolytic plating method.

[0085]The desirable thickness of the charge transfer layer of the photoelectric conversion element of this invention is 0.005 micrometers or more less than 100 micrometers on the semiconductor particulate contained layer which adsorbed the pigment, is 0.01 micrometers or more less than 70 micrometers still more preferably, and is 0.05 micrometers or more less than 50 micrometers especially preferably.

[0086](E) Like the aforementioned conductive substrate, the layer structure of the counter electrode conductive layer which consists of conductive materials may be sufficient as a counter electrode counter electrode, and it may comprise a counter electrode conductive layer and a supporting board. As electric conduction material used for a counter electrode conductive layer, metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, an aluminium, magnesium, indium, etc.), or conductive metallic oxide (an indium tin multiple oxide, fluorine dope tin oxide, etc.) is mentioned. Also in this, platinum, gold, silver, copper, an aluminium, and magnesium can be preferably used as a counter

electrode layer. The example of the desirable supporting board of a counter electrode is glass or plastics, is applied or vapor-deposited and uses the above-mentioned conducting agent for this. Although the thickness in particular of a counter electrode conductive layer is not restricted, 3 nm - 10 micrometers are preferred. When a counter electrode conductive layer is metal, the thickness is 5 micrometers or less preferably, and the ranges of it are 10 nm - 3 micrometers still more preferably. The surface resistance of a counter electrode layer is so good that it is low. As a range of desirable surface resistance, it is below 50ohms / **, and is below 20ohms / ** still more preferably.

[0087]Since it may irradiate with light from both a conductive substrate, and both [either or], in order for light to reach a photosensitive layer, it is good if at least one side of a conductive substrate and a counter electrode is substantially transparent. It is preferred to make a conductive substrate transparent from a viewpoint of improvement in power generation efficiency, and to enter light from the conductive substrate side. In this case, as for a counter electrode, it is preferred to have the character to reflect light. As such a counter electrode, the glass which vapor-deposited metal or a conductive oxide, plastics, or a metallic thin film can be used.

[0088]The counter electrode should just stick the conductive layer side of the substrate which applies, plates or vapor-deposits electric conduction material directly on a charge transfer layer (PVD, CVD), or has a conductive layer. As well as the case of a conductive substrate when especially a counter electrode is transparent, it is preferred to use a metal lead in order to lower resistance of a counter electrode. The fall of the incident light quantity by the desirable quality of the material of a metal lead and installation method, and metal lead installation is the same as the case of a conductive substrate.

[0089](F) the conductive substrate and counter electrode which act as other layer electrodes -- on the other hand -- or functional layers, such as a protective layer and an antireflection layer, may be provided in both. According to the quality of the material, a method of application, vacuum deposition, the sticking method, etc. can be used for formation of these functional layers.

[0090](G) the example of the internal structure of a photoelectric conversion element -- as mentioned above, double the internal structure of a photoelectric conversion element with the purpose, and various forms are possible for it. If it roughly divides into two, the structure which can enter both sides to light, and a structure possible only from one side are possible. The internal structure of a photoelectric conversion element preferably applicable to this invention at drawing 2 - drawing 9 is illustrated.

[0091]Drawing 2 makes the photosensitive layer 20 and the charge transfer layer 30 intervene between the transparent conductive layer 10a and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and has the structure where light enters from both sides. Drawing 3 forms the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, forms the transparent conductive layer 10a further, forms the undercoat 60, the photosensitive layer 20, the charge transfer layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 in this order, arranges the supporting board 50 further, and has the structure where light enters from the conductive layer side. On the supporting board 50, drawing 4 has the conductive layer 10 further, and forms the photosensitive layer 20 via the undercoat 60, The metal lead 11 side is carried out inside, the transparent substrate 50a which furthermore formed the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a, and formed the metal lead 11 in part is arranged, and it is the structure where light enters

from the counter electrode side. Drawing 5 is the structure where the undercoat 60, the photosensitive layer 20, and the charge transfer layer 30 are made to intervene among 1 set of thing which formed the metal lead 11 in part on the transparent substrate 50a, and formed the transparent conductive layer 10a (or 40a) further, and light enters from both sides. Drawing 6 is the structure where the transparent conductive layer 10a, the undercoat 60, the photosensitive layer 20, the charge transfer layer 30, and the counter electrode conductive layer 40 are formed on the transparent substrate 50a, the supporting board 50 is arranged and light enters from the conductive layer side on this. On the supporting board 50, drawing 7 has the conductive layer 10, forms the photosensitive layer 20 via the undercoat 60, forms the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further, arranges the transparent substrate 50a on this, and is the structure where light enters from the counter electrode side. On the transparent substrate 50a, drawing 8 has the transparent conductive layer 10a, forms the photosensitive layer 20 via the undercoat 60, forms the charge transfer layer 30 and the transparent counter electrode conductive layer 40a further, arranges the transparent substrate 50a on this, and has the structure where light enters from both sides. Drawing 9 forms the conductive layer 10 on the supporting board 50, forms the photosensitive layer 20 via the undercoat 60, forms the solid charge transfer layer 30 further, has the counter electrode conductive layer 40 or the metal lead 11 in part on this, and has the structure where light enters from the counter electrode side.

[0092][2]It is made to make the photoelectric cell of photoelectric cell this invention work with external load to the above-mentioned photoelectric conversion element. The case where call the case where a charge transporting material mainly consists of ion transport material among photoelectric cells especially a photoelectrochemical cell, and power generation by sunlight is made into a key objective is called a solar cell. As for a photoelectric cell, in order to prevent deterioration of a structure and the vaporization of content, it is preferred to seal the side with polymer, adhesives, etc. The external circuit itself connected to a conductive substrate and a counter electrode via a lead may be publicly known. When applying the photoelectric conversion element of this invention to a solar cell, the structure inside the cell is the same as the structure of the photoelectric conversion element fundamentally mentioned above. The dye sensitizing type solar cell of this invention can take the fundamentally same modular structure as the conventional solar cell module. Although a cell is constituted on supporting boards, such as metal and ceramics, a solar cell module generally covers an it top with filling resin, a cover glass, etc. and the structure of incorporating light from the opposite side of a supporting board is taken, It is also possible to consider it as the structure of using transparent materials, such as tempered glass, for a supporting board, constituting a cell and incorporating light from the transparent supporting board side on it. The modular structure specifically called a super straight type, a substrate type, and a potting type, The substrate integral-type modular structure etc. which are used with an amorphous-silicon solar cell etc. are known, and the dye sensitizing type solar cell of this invention can also choose these modular structures suitably according to the purpose of use, a use place, and environment. Specifically, it is preferred to consider it as the structure of a description or a mode at Tokuganhei11-8457.

[0093]An example of the structure which carried out substrate integral-type modularization of the photoelectric conversion element of this invention is shown in

drawing 10. After drawing 10 forms the transparent conductive layer 10a on one field of the transparent substrate 50a, The undercoat 60 is installed, the cell which provided on this the photosensitive layer 20, the charge transfer layer 30, and the metal counter electrode conductive layer 40 which contained pigment adsorption TiO₂ further is modularized, and the structure where the antireflection layer 70 is formed in the field of another side of the substrate 50a is expressed. It is more desirable to enlarge the rate of surface ratio of the photosensitive layer 20 (rate of surface ratio when it sees from the substrate 50a side which is an entrance plane of light), in order to raise the utilization efficiency of incident light, when considering it as such a structure.

[0094]In the case of the module of the structure shown in drawing 10, so that it may be arranged on a substrate with that a transparent conductive layer, a photosensitive layer, a positive hole transportation layer, a counter electrode, etc. are three-dimensional and a constant interval, Semiconductor process technique, such as selective plating, selective etching, CVD, and PVD, Or laser scribing after pattern spreading or double width spreading, A desired modular structure can be acquired by patterning by the mechanical techniques, such as the plasma CVM (it indicates in Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, and p373-381 grade), and grinding, etc.

[0095]

[Working example]Hereafter, an embodiment explains this invention concretely.

TI-Nanoxide-D by preparation 1-1. dispersion-liquid A SORARONIKUSU of embodiment 11. titanium dioxide dispersion liquid (an anatase type titanium oxide dispersion thing.) PEG(polyethylene glycol)0.15g of the molecular weight 50 and 000 was added to pH=0.8 10g, and it fully dissolved and distributed, and was considered as the dispersion liquid A.

1-2. the metallic compounds shown in Table 1 besides the nitric acid solution and NaOH (solid) of 1 mol/dm³ to the dispersion-liquid B-H dispersion liquid A10.15g are shown in Table 1 -- quantity addition was carried out, and it dissolved and distributed enough, and was considered as the dispersion liquid B-H.

[0096]

[Table 1]

分散液	添加物	
	金属化合物	添加量 (mol%は対Ti原子)
A	なし	—
B	Na(OH)	2.6mg(0.33mol%)
C	Na(OH)	8.6mg(1.0mol%)
D	Na(OH)	26mg(3.3mol%)
E	KCO ₂	12mg(1.0mol%)
F	Al(OH) ₃	45mg(3.3mol%)
G	(CF ₃ COO) ₄ Sn	32mg(1.0mol%)
H	Sr(OH) ₂	1.2g(25mol%)

[0097]2. Electrically conductive glass which coated tin oxide which doped fluorine so that production element structure of TiO₂ electrode which adsorbed pigment might serve as mode of drawing 1 (Nippon Sheet Glass make; 25 mm x 100 mm) After covering and protecting the part (from an end to 5 mm) by the side of the electric conduction side of 10ohms of sheet resistivity / ** with glass, place on a 400 ** hot plate and, [under 5 to 10% of oxygen concentration atmosphere] Titanium dioxide thin film undercoat (about

30 nm in thickness) was formed with the spray pyrolysis process (5.68 g of titanium isopropoxide, 4.1 ml of acetylacetone, and the solution of 80 ml of ethanol are sprayed). Adhesive tape was stretched to the part (from an end to 3 mm) by the side of an electric conduction side, and it was considered as the spacer, and on this, the glass rod was used and the above-mentioned titanium dioxide (indicated in Table 2) dispersion liquid were applied. After spreading, it exfoliated and adhesive tape was air-dried at the room temperature for 1 hour. Next, this glass was put into the electric furnace (Yamato Scientific muffle furnace FP-32 type), and it calcinated for 30 minutes at 550 °C. Glass was taken out, and after cooling until the electrode surface became 120 °C in the dew point-40 °C dry environment, it was immersed for 4 hours, shaking at 40 °C in the solution (a 3×10^{-4} mole / liter, solvent; ethanol:t-butanol: acetonitrile =1:1:2) of the pigment R-1. The electrode adsorbed [pigment] was washed and air-dried by acetonitrile, cut processing was carried out to the 22 mmx19 mm square, and the electrode was obtained. Thus, the coverage of the obtained photosensitive layer (titanium dioxide layer to which the pigment stuck) was about 9g/m².

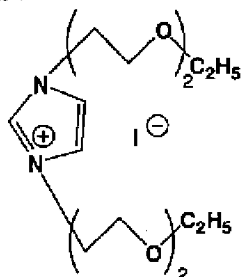
[0098]3. The electrode produced by formation of a charge transfer layer and the production above 2 of the photoelectric cell was cut out in size of 26 mm x 18 mm, it left the 14 mm of central part x14 mm square, and the titanium dioxide particle layer was removed.

3-1. Flame type spacer made from polyethylene (10 micrometers in thickness) is inserted for the same platinum vacuum evaporation glass (thickness =1micrometer of counter electrode and platinum layer, glass membrane thickness = 1.1 mm) of size as electrode in which ionic charge moving bed carried out formation preparation, 4 mm in width which are a terminal part for terminals was taken out outside by turns, and it was piled up in the direction of a long side (drawing 11). It left the field of the TiO₂ transparent electrode substrate which is a light sensing portion, and the seal of the whole was carried out with epoxy resin adhesive. Next, the foraminule for pouring in was vacated for the side of a spacer, and the electrolyte (compound 2: compound 1 : iodine : CF₃COOLi:CF₃COONa=15:35:1:1:1 (mass ratio)) was infiltrated into inter-electrode space at 80 °C using capillarity.

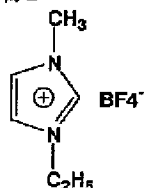
[0099]

[Chemical formula 14]

化合物 1



化合物 2



[0100]The seal of the small hole was carried out with epoxy resin adhesive.

3-2. The plating solution of the positive hole transportation layer following presentation was prepared.

(Plating solution presentation)

Sodium hydroxide 10g copper sulfate 5 monohydrate 10gEDTA2Na2 monohydrate 30g formaldehyde 4g2, 2' dipyridyl 50mgNaCN 30mgK₂nickel(CN)₄15mgPEG1000 The pH of the 25mgupto (water) 1L plating solution was 12. After having kept it warm at 50 **, carrying out nonelectrolytic plating by what protected 1 mm of circumference width of the electric conduction side exposed portion of an electrode and the cell being immersed and neglecting it for about 1.5 hours, carrying out aeration of the plating solution with air, the Cu layer was formed by washing and drying. Into the iodine steam which sealed the thing in which the Cu layer was formed, by aging at a room temperature for 1 hour, Cu was changed into CuI and the CuI layer was formed. Having permeated deeply into a porous film has checked the positive hole transportation layer formed by this method from section SEM. On the charge transfer layer formed by the above 3-2, the photoelectric conversion element piled up platinum vacuum evaporation glass (thickness =1micrometer of a platinum layer, glass membrane thickness = 1.1 mm, size 1cmx2.5cm), and produced the photoelectric cell.

[0101]By these [3-1] and 3-2, as shown in drawing 1 The glass 50a, The photoelectric cell with which the conductive layer 10a, the TiO₂ undercoat 60, the TiO₂ electrode layer 20 to which the pigment stuck (when the electrode B is used), the charge transfer layer 30, and the counter electrode (platinum layer 40+ glass 50a) were laminated in order has been produced.

[0102]4. Imitation sunlight was generated by letting a spectrum filter (AM1.5G by Oriel) pass for the light of the xenon lamp (made by USHIO) of the measurement 500W of photoelectric conversion efficiency. The hardness of this light was 100mW/cm². It irradiated with imitation sunlight and the electrically conductive glass of the above-mentioned photoelectric cell and the electricity generated between counter electrode layers were measured with current potential measuring apparatus (KESURESMU2400

type). Open circuit voltage (Voc) and conversion efficiency (eta) were indicated to Table 2.

[0103]

[Table 2]

光電池		分散液	電荷移動層	開放電圧(Voc) (V)	変換効率 (%)
101	比較例	A	イオン輸送型	0.59	4.5
102	本発明	B	//	0.61	4.6
103	本発明	C	//	0.64	4.7
104	本発明	D	//	0.68	4.4
105	本発明	E	//	0.63	4.6
106	本発明	F	//	0.63	4.6
107	本発明	G	//	0.61	4.5
108	本発明	H	//	0.71	3.7
109	比較例	A	正孔輸送型	0.46	2.7
110	本発明	B	//	0.48	2.8
111	本発明	C	//	0.52	2.9
112	本発明	D	//	0.57	2.7

[0104]From Table 2, the photoelectric cell (102-108) using the titanium oxide electrode containing metal other than titanium produced according to the process of this invention is understood that open circuit voltage (Voc) is high to the photoelectrical pole (101) which is not used. This tendency is the same when a positive hole transportation type layer is used for a charge transfer layer (110-112). Open circuit voltage has metaled loadings in many (102->103->104) and the tendency which corresponds to it and becomes large. However, it seems that that is not necessarily right as conversion efficiency, and there is ***** (103> 102, 104). Although the upward tendency of Voc changed with metal to add, there was no big difference from sodium and potassium. It turned out that sufficiently large quantity is added and the mixed metal oxide is generating from XRD of a calcination electrode to the main metal like the photoelectric cell 108 in the ***** case. In 108, the mixture of anatase TiO₂ and strontium titanate was generating. If put on the calcination rear electrode of 102-107, any peaks other than TCO and anatase TiO₂ were not observed.

[0105]When the particle dispersion thing of zinc oxide was used and it carried out similarly instead of the distributed thing of the titanium oxide used in embodiment 2 Embodiment 1, it saw in the phenomenon in which Jsc (short circuit current density) increases sharply by the system which added tin hydroxide. The same tendency was looked at by the system which added aluminium hydroxide, the system which added tin hydroxide to niobium oxide or strontium titanate, etc. These are considered because it is effective in pigment adsorption increasing the pigment amount of adsorption to few oxide semiconductors like zinc oxide, niobium oxide, and strontium titanate.

[0106]

[Effect of the Invention]The dye sensitizing photoelectric conversion element and photoelectric cell of this invention are excellent in extraction voltage, and high conversion efficiency.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8741

(P2002-8741A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2000-189543(P2000-189543)

(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 善貞

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB02 CC11 CC17

EE01 EE02 EE16 HH01

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57)【要約】

【課題】半導体のエネルギーレベルを簡易に調整することで、取り出し電圧に優れ、変換効率が高く、しかも簡便に製造し得る色素増感光電変換素子を提供すること。

【解決手段】色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満含有する光電変換素子及びこれを用いた光電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 該半導体微粒子層が第一の金属元素を含有する微粒子を第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 第二の金属元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素、または遷移金属元素であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 第二の金属元素が、アルカリ金属、ストロンチウムまたは1価の遷移金属元素であることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 第二の金属元素の化合物が、該金属の水酸化物、酸化物、または塩であることを特徴とする請求項2〜4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 上記半導体微粒子を構成する第一の金属元素が、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズおよびタングステンより選ばれたものであることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項7】 電荷移動層が溶融塩電解質または無機ホール輸送剤を含有することを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項8】 請求項1〜7のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【請求項9】 請求項1〜7のいずれかに記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする光電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子およびそれを用いた光電池に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

【0003】こうした状況の中で、Nature（第353巻、第737〜740頁、1991年）および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられる色素の吸収がブロードなため、可視光線のほぼ全波長領域の光を電気に変換できることである。しかし、この素子は、取り出すことのできる電圧が小さいという問題があった。これに対し、伝導帯のエネルギーレベルの高い半導体を用いることがいくつか提案されているが、そのエネルギーレベルは半導体に固有であり、調整は困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体のエネルギーレベルを簡易に調整することで、取り出し電圧に優れる色素増感光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、簡便に製造し得る変換効率の高い色素増感光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、上記光電変換素子を用いた光電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の光電変換素子及び光電池が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 色素により増感した半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層が、これを構成する主たる第一の金属元素と共に少なくとも一種の第二の金属元素を、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満含有することを特徴とする光電変換素子。

2. 該半導体微粒子層が第一の金属元素を含有する微粒子を第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより形成されたものであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

3. 焼成が、加熱、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電、及びこれらの組み合わせのいずれかで行われることを特徴とする上記2に記載の光電変換素子。

4. 第二の金属元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素、または遷移金属元素であることを特徴とする上記1〜3のいずれかに記載の光電変換素子。

5. 第二の金属元素が、アルカリ金属、ストロンチウムまたは1価の遷移金属元素であることを特徴とする上記4に記載の光電変換素子。

6. 第二の金属元素の化合物が、該金属の水酸化物、酸

化物、または塩であることを特徴とする上記2～5のいずれかに記載の光電変換素子。

7. 上記半導体微粒子を構成する第一の金属元素が、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズおよびタングステンより選ばれたものであることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の光電変換素子。

8. 電荷移動層が溶融塩電解質または無機ホール輸送剤を含有することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の光電変換素子。

9. 上記1～8のいずれかに記載された光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

10. 上記1～8のいずれかに記載された光電変換素子から構成されることを特徴とする光電池モジュール。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳述する。まず、本発明の光電変換素子の感光層となる色素により増感された半導体微粒子層について、その概要を述べる。本発明で「色素により増感する」とは、本来半導体が吸収することができる波長を、色素を該半導体表面に接することにより、より長波長に吸収を示すことができるようにすることである。すなわち、色素にて吸収した光により電荷分離した励起電子を半導体の伝導帯に注入することにより、より長波長の光によっても電荷分離を可能にすることである。本発明の光電変換素子の半導体微粒子層は、半導体微粒子を焼成により層状にしたものであり、半導体微粒子間は電気的に結合した状態にある。したがって、色素上で電荷分離した電子は、半導体微粒子層の電気的に結合した伝導帯を速やかに拡散することができる。半導体微粒子の焼成は、一般的には加熱により行われる。例えば半導体微粒子が酸化チタンの場合、400～550℃にて加熱することにより、半導体微粒子が酸化亜鉛の場合、550～650℃にて加熱することにより行われる。加熱時間は10分～10時間程度である。また、加熱以外にも、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電により同様の効果が得られる。なお、本発明において、「焼成」とは、半導体微粒子を電気的に結合するを言い、例えば上記加熱および電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電およびこれらの組み合わせにより行うことができる。

【0007】焼成時に、半導体微粒子層を構成する主たる第一の金属元素に対し、主たる金属元素とは異なる少なくとも一種の第二の金属元素が、主たる金属元素の0.01m o 1%以上50m o 1%未満存在するようにすることで、半導体微粒子層の伝導帯エネルギーレベルをコントロールすることができる。例えば第二の金属元素の化合物の存在下で焼成することにより半導体微粒子層の伝導帯エネルギーレベルをコントロールすることが可能である。

【0008】第二の金属元素としては、半導体微粒子層

の主たる金属元素と異なるものであれば何でも良いが、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、珪素もしくは、遷移金属元素である。特に好ましいのは、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは1価あるいは2価の遷移金属元素である。最も好ましいのは、アルカリ金属、ストロンチウムもしくは1価の遷移金属元素である。好ましい2価の遷移金属元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズなどが挙げられる。第二の金属元素の化合物としては、上記金属元素の水酸化物、酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩などの塩が好ましい。

【0009】半導体微粒子層については、さらに感光層として詳しく後述する。以下、感光層は、半導体微粒子層と同義である。次に、本発明の光電変換素子及びそれを用いた光電池の構成について説明する。

【0010】〔1〕光電変換素子の構成

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層(半導体微粒子層)20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する(半導体微粒子21は互いに接触、連結し、多孔性の膜を形成している)。電荷輸送材料23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および/または対極導電層40の下地として、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。この光電変換素子を外部負荷に接続して電気的仕事をさせる目的(発電)で作られたものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0011】図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極(光アノード)として働き、対極40は正極として働く。それぞれの層の境界(例えば導

電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等)では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0012】(A)導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、または(2)導電層および基板の2層からなる。(1)の場合は、導電層として強度や密封性が十分に保たれるような材料が使用され、例えば、金属材料を用いることができる。

(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素またはアンチモンをドーピングしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10 μ m程度が好ましい。

【0013】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は50 Ω /□以下であり、さらに好ましくは20 Ω /□以下である。

【0014】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0015】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものが好ましい。透明導電層として好ましいものは、フッ素もしくはアンチモンをドーピングした二酸化スズあるいはインジウムスズ酸化物(ITO)である。透明基板には低コストと強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラスなどのガラス基板のほか、透明ポリマーフィルムを用いることができる。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0016】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質は白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀、等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上に導電性の酸化スズまた

はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

【0017】(B)下塗り層

本発明では対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体の上に緻密な酸化物半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくことが好ましい。下塗り層として好ましい酸化物半導体としては、後の(C)

(1)に説明する半導体微粒子に記載した半導体と同じであり、感光層の半導体と同種であることが好ましい。具体的には、好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅であり、特に好ましくはTiO₂である。下塗り層の作製法としては塗布法、スプレーパイロリシス法、真空蒸着法、スパッタリング法、キャスト法、スピコート法、浸漬法、電解メッキ法を用いて形成することができる。好ましくは塗布法、スプレーパイロリシス法であり、特に好ましくはスプレーパイロリシス法である。塗布法によって形成する場合、必要に応じて正孔をトラップしにくいバインダー樹脂や、レベリング剤、界面活性剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等の方法により塗布して正孔輸送層を形成することができる。

【0018】スプレーパイロリシス法によりTiO₂下塗り層を設ける場合、加熱してある導電性支持体上に、霧状にチタン化合物溶液を吹き出し、下塗り層を設ける方法を用いることができ、Electrochimica Acta, vol 40, No. 5, 643-652頁(1995)に記載されている。この場合の好ましいチタン化合物としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムアセチルアセトネート、ジイソプロポキシチタニウム-ビスアセチルアセトネート、テトラ四塩化チタンなどであり、好ましくはチタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムアセチルアセトネート、ジイソプロポキシチタニウム-ビスアセチルアセトネートであり、特に好ましくはチタニウムテトライソプロポキシドである。これらチタン化合物はそれを溶解する溶剤と共に用いることができる。好ましい溶剤はメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセチルアセトンであり、好ましくはエタノール、イソプロパノール、アセチルアセトンである。これら溶剤は混合して用いてもよい。チタン化合物の濃度としては、0.01mol/l以上5mol/l以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05mol/l以上2mol/l以下であり、特に好ましくは0.05mol/l以上

1 m o 1 / 1 以下である。導電性支持体の温度としては 200℃以上600℃以下が好ましく、更に好ましくは 300℃以上600℃以下であり、特に好ましくは 350℃以上500℃以下である。下塗り層の好ましい膜厚は 5 ~ 1000 nm 以下であり、10 ~ 500 nm がさらに好ましい。

【0019】(C) 感光層

感光層において、半導体微粒子は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子(または正孔)を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与える n 型半導体であることが好ましい。

【0020】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、I I I - V 系化合物半導体、金属のカルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)、またはペロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。これらの単体あるいは化合物の金属元素が、感光層を構成する主たる第一の金属元素である。

【0021】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタングステンの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0022】本発明に用いる半導体微粒子の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等の微粒子であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃もしくはNb₂O₅、またはチタン酸アルカリ土類金属もしくはチタン酸アルカリ金属微粒子であり、特に好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂またはNb₂O₅微粒子であり、最も好ましくはTiO₂微粒子である。これらの半導体は単独で用いてもよいし、複合物(混合物、混晶、固溶体など)として用いてもよい。

【0023】本発明に用いる半導体微粒子は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好まし

いが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。

【0024】半導体微粒子の粒径は一般にnm ~ μm のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は 5 ~ 200 nm であるのが好ましく、8 ~ 100 nm がより好ましい。本発明では、10 nm 以上の粒径の粒子と 10 nm 以下の粒径の粒子が含まれていることが好ましい。また、分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は 0.01 ~ 30 μm が好ましい。

【0025】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは 10 nm 以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば 300 nm 程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0026】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998年)、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」(1995年)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012 ~ 1018 頁(1996年)に記載のゲルゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0027】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲルゾル法、塩化物の酸水素塩中で的高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版(1997年)に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、Barberらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157 ~ 3171 頁(1997年)に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419 ~ 2425 頁に記載の方法も好ましい。

【0028】酸化チタンは、主としてアナターゼ型とルチル型の2種類の結晶型があるが、本発明ではアナターゼ型が好ましい。両者の混合物の場合は、アナターゼ型の含率が高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。なお、アナターゼ含率は、X線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0029】(2) 半導体微粒子膜

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式

の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0030】分散媒としては、水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節可能となり、さらに剥がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0031】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（あるいは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0032】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100 μm である。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30 μm が好ましく、2~25 μm がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 m^2 当たり塗布量は0.5~100gが好ましく、3~50gがより好ましい。

【0033】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、既に述べた方法で焼成する必要がある。焼成としては加熱処理するのが好ましい。この焼成は、前記した第二の金属元素の存在下に行われることは、既に述べた。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からでもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、電磁波の照射、電界もしくは磁界への暴露、通電により可能である。さらに焼成時、5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸もしくは、半導体を構成する金属のアルコキシド化合物、ハロゲン化合物あるいは同等の置換可能な基を含有する化合物を完全にもしくは部分的に加水分解し、かつ完全もしくは部分的に重合したものの共存下で行うことにより、さらに容易に可能となる。

【0034】焼成後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0035】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0036】(3) 色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収を有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素またはフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を併用または混合することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用または混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0037】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO₃H基、-P(O)(OH)₂基または-OP(O)(OH)₂基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートまたは α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)₂基または-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0038】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a) 有機金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素またはルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、WO98/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0039】さらに上記ルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：

11

12

(A₁)pRu(B-a)(B-b)(B-c) …… 一般式(I)

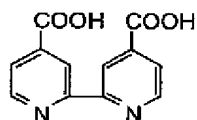
により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A₁は1または2座の配位子を表し、Cl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCOおよびSeCN、ならびにβ-ジケトン類、シュウ酸およびジチオカルバミン酸の誘導体からなる群から選ばれた配位子が好ましい。pは0～*

*3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10:

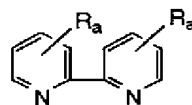
【0040】

【化1】

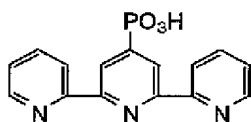
B-1



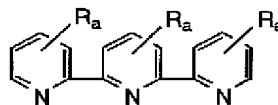
B-2



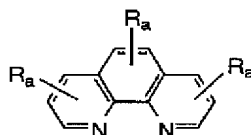
B-3



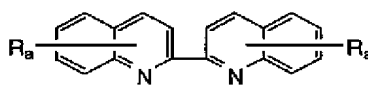
B-4



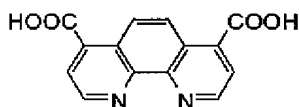
B-5



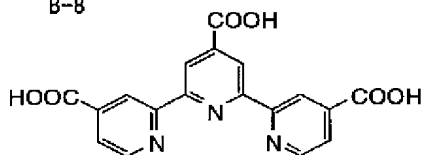
B-6



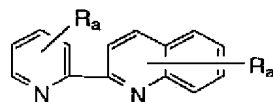
B-7



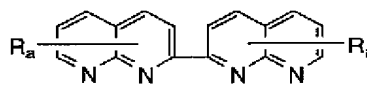
B-8



B-9



B-10



【0041】(上記式中、R_aは、水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成していてもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分※

※は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なってもよく、いずれか1つまたは2つでもよい。

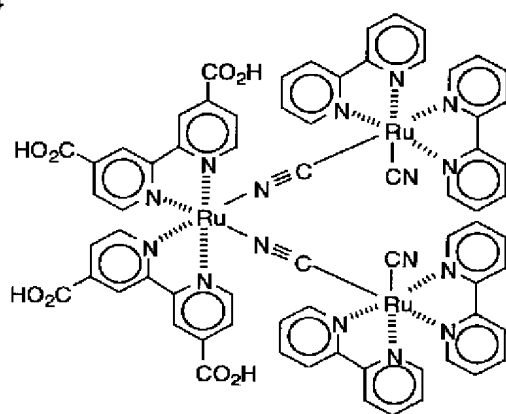
【0042】有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

【化2】

1 3			1 4			
No.	A ₁	p	B-a	B-b	B-c	Ra
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

【 0 0 4 4 】

【 化 3 】
R-14

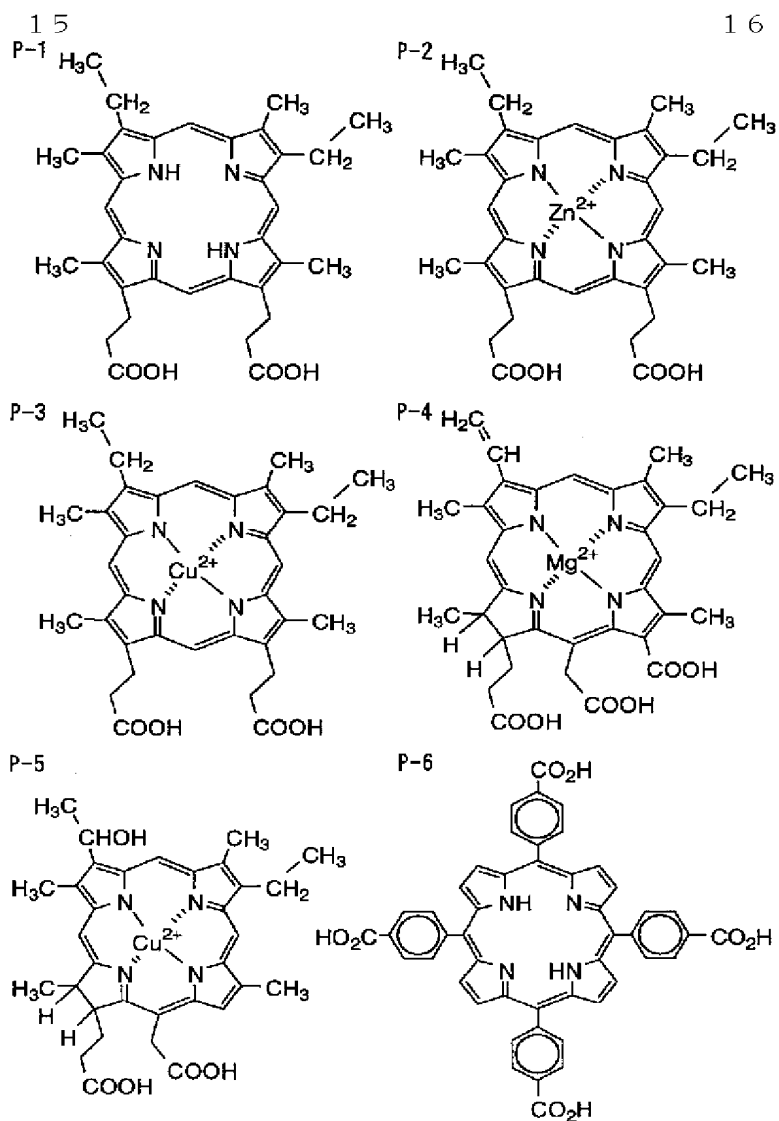
20

30

*

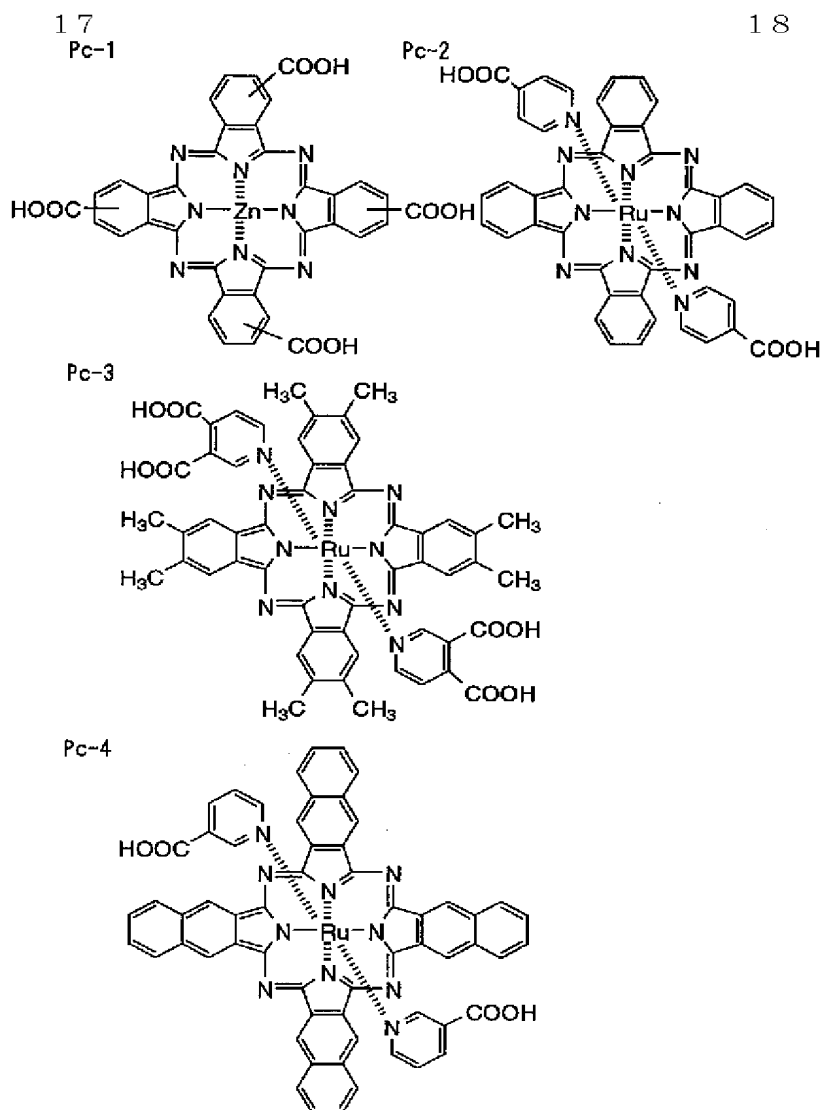
* 【 0 0 4 5 】

【 化 4 】



【0046】

* * 【化5】



【0047】(b)メチン色素本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。

【0048】(4)半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流*50

*して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0049】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積(1m²)当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80℃の間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性な性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコール酸)やスルホン酸塩類の界面活性剤が挙げられる。

【0050】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解し*

*て用いてもよい。

【0051】(D) 電荷移動層

電荷移動層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほか、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を用いることもできる。

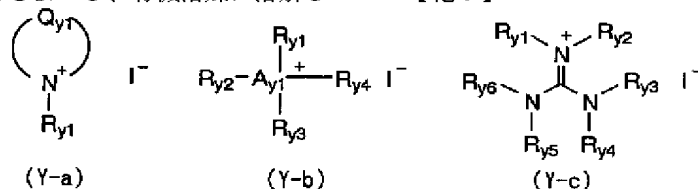
【0052】(1) 熔融塩電解質

電荷移動層に用いられる熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。熔融塩電解質としては、例えばWO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を含む電解質を挙げることができる。特に、室温付近で溶融状態にある常温熔融塩電解質が好ましい。

【0053】好ましく用いることのできる熔融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0054】

【化6】



【0055】一般式(Y-a)中、Qy1は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Qy1は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Qy1により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Qy1により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0056】一般式(Y-b)中、Ay1は窒素原子又はリン原子を表す。

【0057】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)※50

※c)中のRy1~Ry6は、それぞれ独立に、置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、tert-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0058】また、一般式(Y-b)中のRy1~Ry4のうち2つ以上が互いに連結してAy1を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中のRy1~R

y₆のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0059】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のQ_{y1}及びR_{y1}~R_{y6}は、置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N、N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

【0060】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、Q_{y1}又はR_{y1}~R_{y6}を介して多量体を形成してもよい。

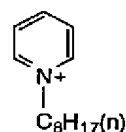
【0061】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、LiIなど他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0062】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0063】

【化7】

(Y1)



X⁻

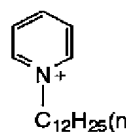
Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF₄

Y1-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y1-4 X=PF₆

(Y2)



X⁻

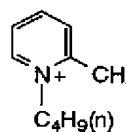
Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF₄

Y2-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y2-4 X=PF₆

(Y3)



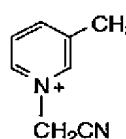
X⁻

Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF₄

Y3-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y4)



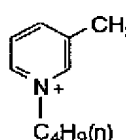
X⁻

Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF₄

Y4-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y5)



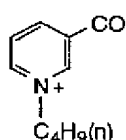
X⁻

Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF₄

Y5-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y6)



X⁻

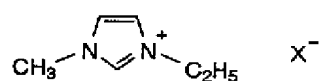
Y6-1 X=I

Y6-2 X=BF₄

Y6-3 X=N(SO₂CF₃)₂

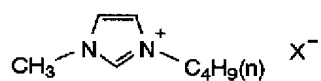
【0064】

【化8】

23
(Y7)

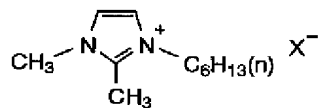
Y7-1 X=I
Y7-2 X=BF₄
Y7-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y7-4 X=Br

(Y8)



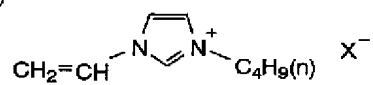
Y8-1 X=I
Y8-2 X=BF₄
Y8-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y9)



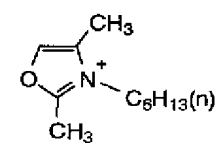
Y9-1 X=I
Y9-2 X=BF₄
Y9-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y10)



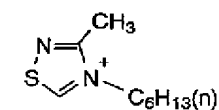
Y10-1 X=I
Y10-2 X=BF₄
Y10-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y11)



Y11-1 X=I
Y11-2 X=BF₄
Y11-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y12)



Y12-1 X=I
Y12-2 X=BF₄
Y12-3 X=N(SO₂CF₃)₂

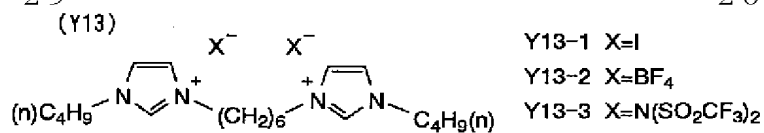
【 0065 】

* * 【 化 9 】

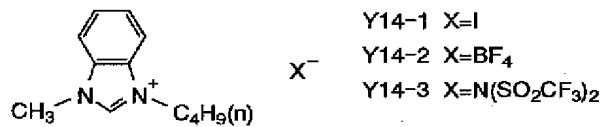
24

25

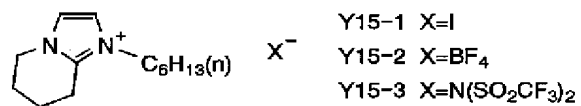
26



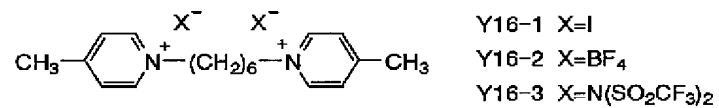
(Y14)



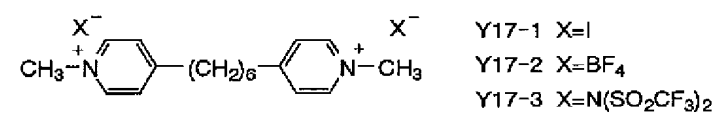
(Y15)



(Y16)



(Y17)



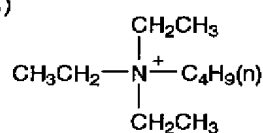
【0066】

* * 【化10】

27

28

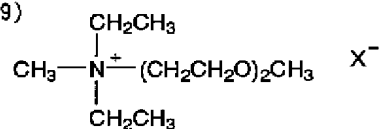
(Y18)



Y18-1 X=I

Y18-2 X=BF₄Y18-3 X=N(SO₂CF₃)₂Y18-4 X=PF₆

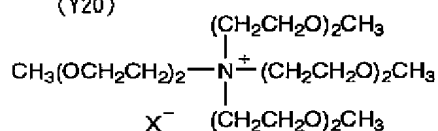
(Y19)



Y19-1 X=I

Y19-2 X=BF₄Y19-3 X=N(SO₂CF₃)₂

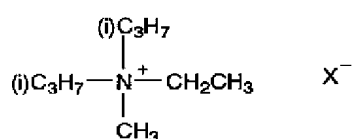
(Y20)



Y20-1 X=I

Y20-2 X=BF₄Y20-3 X=N(SO₂CF₃)₂

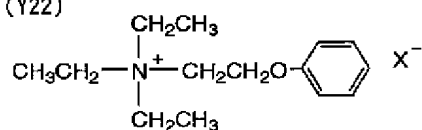
(Y21)



Y21-1 X=I

Y21-2 X=BF₄Y21-3 X=N(SO₂CF₃)₂

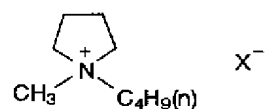
(Y22)



Y22-1 X=I

Y22-2 X=BF₄Y22-3 X=N(SO₂CF₃)₂

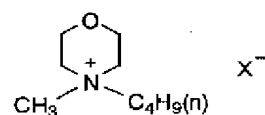
(Y23)



Y23-1 X=I

Y23-2 X=BF₄Y23-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y24)



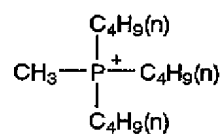
Y24-1 X=I

Y24-2 X=BF₄Y24-3 X=N(SO₂CF₃)₂

2 9

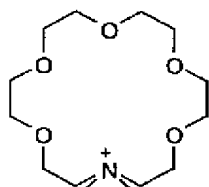
3 0

(Y25)

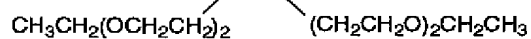


X^- Y25-1 $X=I$
 Y25-2 $X=BF_4$
 Y25-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

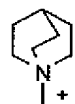
(Y26)



Y26-1 $X=I$
 Y26-2 $X=BF_4$
 Y26-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

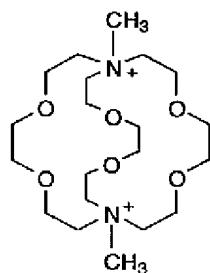


(Y27)



X^- Y27-1 $X=I$
 Y27-2 $X=BF_4$
 Y27-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y28)



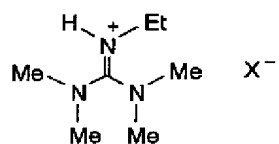
X^- Y28-1 $X=I$
 Y28-2 $X=BF_4$
 Y28-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

【 0 0 6 8 】

* 3 0 * 【 化 1 2 】

3 1

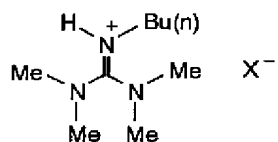
(Y29)



Y29-1 X=I
 Y29-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y29-3 X=BF₄
 Y29-4 X=PF₆

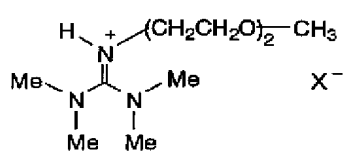
3 2

(Y30)



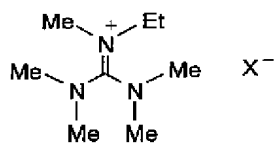
Y30-1 X=I
 Y30-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y30-3 X=BF₄
 Y30-4 X=CF₃SO₃

(Y31)



Y31-1 X=I
 Y31-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y31-3 X=BF₄

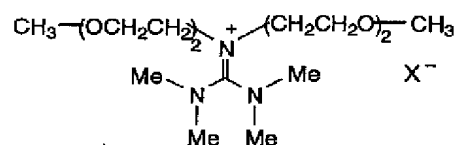
(Y32)



Y32-1 X=I
 Y32-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y32-3 X=BF₄

【 0 0 6 9 】

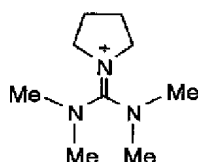
* * 【 化 1 3 】

33
(Y33)

Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y33-3 X=BF₄

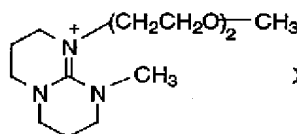
(Y34)



Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y34-3 X=BF₄

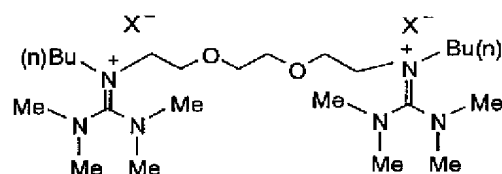
(Y35)



Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y35-3 X=BF₄

(Y36)



Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y36-3 X=BF₄

【0070】上記熔融塩電解質は常温で熔融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、熔融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0071】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0072】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI₂とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨードなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br₂と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウ

*ム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもI₂とLiIやピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨードなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0073】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0074】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキル

エーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0075】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているような *ter* モーブチルピリジンや、2-ピコリン、2, 6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0. 05 M以上2 M以下である。

【0076】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2 (J.R. MacCallum と C.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)" に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0077】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

【0078】(4) 正孔輸送材料

本発明では、熔融塩などのイオン伝導性電解質の替わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

(a) 有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220, Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO 97/10617、特開昭59-194393号公報、特開平5-234681号公報、米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報、米国特許第4, 764, 625号、特開平3-269084号公報、特開平4-129271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-264189号公報、特開平4-290851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号公報、特開平7-252474号公報、特開平11-144773号公報等に示される芳香族アミン類や特開平11-149821号公報、特開平11-148067号公報、特開平11-176489号公報等に記載のトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307, JACS, Vol 120, NO. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471に記載のポリピロール、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA著, WILEY出版)" に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0079】(b) 無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2 eV以上であることが好ましく、さらに2. 5 eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4. 5 eV以上5. 5 eV以下であることが好ましく、さらに4. 7 eV以上5. 3 eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI, CuSCN, CuInSe₂, Cu(In,

Ga) Se₂, CuGaSe₂, Cu₂O, CuS, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等を用いることができる。p型無機化合物半導体を含有する電荷移動層の好ましいホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下であり、さらに好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である。また、電荷移動層の好ましい導電率は 10^{-8} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下であり、さらに好ましくは 10^{-6} S/cm 以上 10 S/cm 以下である。

【0080】本発明の正孔輸送層はアクセプタードーピングを行って、キャリア濃度や導電率を向上することも必要に応じて行うことができる。本発明のドーパントとして好ましく使用されるのは、ヨウ素、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート、NOPF₆、SbCl₅、I₂、Br₂、HClO₄、(n-C₄H₉)₄ClO₄、トリフルオロ酢酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、FeCl₃、AuCl₃、NO₂SbF₆、AsF₅、NOBF₄、LiBF₄、H₃[PMo₁₂O₄₀]、Li[(CF₃SO₂)₂N]、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、フラーレンC₆₀等であるが、これに限定されるものではない。ドーパントを添加する場合の好ましい添加量は化合物半導体に対して0.0001質量%以上5質量%未満であり、さらに好ましい範囲は0.001質量%以上3質量%未満である。

【0081】(5) 電荷移動層の形成

電荷移動層の形成方法に関しては、2通りの方法を採用することができる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0082】前者の場合、電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0083】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

【0084】固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもで

きる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0085】本発明の光電変換素子の電荷移動層の好ましい膜厚は、色素を吸着した半導体微粒子含有層上に $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 未満であり、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 未満であり、特に好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 未満である。

【0086】(E) 対極

対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーパ酸化スズ、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、 $3 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。対極導電層が金属である場合は、その厚さは好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $10 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50 \Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20 \Omega/\square$ 以下である。

【0087】導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0088】対極は、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0089】(F) その他の層

電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて

塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができる。

【0090】(G) 光電変換素子の内部構造の具体例
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0091】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10a（または40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30および対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷移動層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属

【0092】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対

極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号に記載の構造や態様とすることが好ましい。

【0093】本発明の光電変換素子を基板一体型モジュール化した構造の一例を図10に示す。図10は、透明な基板50aの一方の面上に透明な導電層10aを設けた後、下塗り層60を設置し、この上にさらに色素吸着TiO₂を含有した感光層20、電荷移動層30および金属対極導電層40を設けたセルがモジュール化されており、基板50aの他方の面には反射防止層70が設けられている構造を表す。このような構造とする場合、入射光の利用効率を高めるために、感光層20の面積比率（光の入射面である基板50a側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0094】図10に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、正孔輸送層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッチング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、あるいはパターン塗布または広幅塗布後のレーザースクライビング、プラズマCVM (Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載)、研削等の機械的手法等によりパターンニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

【0095】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

1. 二酸化チタン分散液の調製

1-1. 分散液A

ソーラロニクス社製TI-Nanoxide-D（アナターゼ型酸化チタン分散物、pH=0.8）10gに分子量50、000のPEG（ポリエチレングリコール）0.15gを添加し、十分に溶解、分散し分散液Aとした。

1-2. 分散液B~H

*~Hとした。

分散液A 10.15gに対して1mol/dm³の硝酸水溶液およびNaOH(固体)他、表1に示した金属化合物を表1にある量添加し、十分溶解、分散し分散液B*

【0096】

【表1】

分散液	添加物	
	金属化合物	添加量 (mol%は対Ti原子)
A	なし	—
B	Na(OH)	2.6mg(0.33mol%)
C	Na(OH)	8.6mg(1.0mol%)
D	Na(OH)	26mg(3.3mol%)
E	KCO ₂	12mg(1.0mol%)
F	Al(OH) ₃	45mg(3.3mol%)
G	(CF ₃ COO) ₄ Sn	32mg(1.0mol%)
H	Sr(OH) ₂	1.2g(25mol%)

【0097】2. 色素を吸着したTiO₂電極の作製

素子構造が図1の態様となるようフッ素をドーパした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製; 25mm×100mm、面積抵抗10Ω/□)の導電面側の一部(端から5mm)をガラスで覆って保護した後、400℃のホットプレート上に置き、酸素濃度5~10%雰囲気下で、スプレーパイロリシス法(チタニウムイソプロポキシド5.68g、アセチルアセトン4.1ml、エタノール80mlの溶液を噴霧)により二酸化チタン薄膜下塗り層(厚み約30nm)を形成した。さらに、導電面側の一部(端から3mm)に粘着テープを張ってスペーサーとし、この上にガラス棒を用いて上記の(表2に記載されている)二酸化チタン分散液を塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1時間風乾した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)に入れ、550℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し、露点-40℃の乾燥した環境で電極表面が120℃になるまで冷却した後、色素R-1の溶液(3×10⁻⁴mol/リットル、溶媒; エタノール: トーブタノール: アセトニトリル=1:1:2)に40℃で振とうしながら4時間浸漬した。色素吸着済み電極をアセトニトリルで洗浄、自然乾燥し、22mm×19mm角に切断加工して電極を得た。このようにして得られた感光層(色素が吸着した二酸化チタン層)の塗布量は約9g/m²であった。

【0098】3. 電荷移動層の形成および光電池の作製
上記2で作製した電極を26mm×18mmの大きさに裁断し、中心部14mm×14mm角を残し、二酸化チタン粒子層を除去した。

3-1. イオン電荷移動層の形成

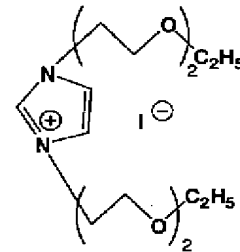
調製した電極と同じ大きさの白金蒸着ガラス(対極、白金層の膜厚=1μm、ガラス膜厚=1.1mm)とを、ポリエチレン製のフレーム型スペーサー(厚さ10μm)を挟んで、長辺方向に端子用の末端部である幅4mmを交互に外へ出して重ね合わせた(図11)。受光部であるTiO₂透明電極基板の面を残して全体をエボキ

※樹脂接着剤でシールした。次に、スペーサーの側面に注液用の小孔を開け、電極間の空間に毛細管現象を利用して、電解質(化合物1: 化合物2: 沃素: CF₃COOLi: CF₃COONa=15:35:1:1:1(質量比))を80℃にてしみ込ませた。

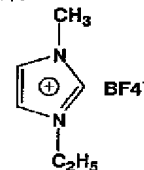
【0099】

【化14】

化合物1



化合物2



【0100】小穴は、エポキシ樹脂接着剤でシールした。

3-2. 正孔輸送層

下記組成のめっき液を調液した。

(めっき液組成)

水酸化ナトリウム	10g
硫酸銅5水塩	10g
EDTA2Na2水塩	30g
ホルムアルデヒド	4g
2,2'ジピリジル	50mg
NaCN	30mg
K ₂ Ni(CN) ₄	15mg
PEG1000	25mg

※50

upto (水) 1L
めっき液のpHは12であった。めっき液を空気中でエアレーションしながら、50℃に保温し、電極の導電面露出部分およびセルの周辺1mm幅を保護したものを浸漬することで無電解めっきし、約1.5時間放置した後、洗浄、乾燥することでCu層を形成した。さらに、Cu層を形成したものを、密閉した沃素蒸気中に室温にて1時間エージングすることで、CuをCuIに変換してCuI層を形成した。この方法で形成した正孔輸送層は多孔膜中に深く浸透していることが断面SEMより確認できた。光電変換素子は上記3-2によって形成した電荷移動層上に、白金蒸着ガラス(白金層の膜厚=1μm、ガラス膜厚=1.1mm、サイズ1cm×2.5cm)を重ね合わせ、光電池を作製した。

【0101】これら3-1および3-2により、図1に示したとおり、ガラス50a、導電層10a、TiO₂ *

*下塗り層60(電極Bを用いた場合)、色素の吸着したTiO₂電極層20、電荷移動層30、対極(白金層40+ガラス50a)が順に積層された光電池が作製できた。

【0102】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルター(Oriel社製AM1.5G)を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は100mW/cm²であった。模擬太陽光を照射し、前述の光電池の導電性ガラスと対極層間に発生した電気を電流電圧測定装置(ケースレーSMU2400型)にて測定した。開放電圧(Voc)と変換効率(η)を表2に記載した。

【0103】

【表2】

光電池	分散液	電荷移動層	開放電圧(Voc) (V)	変換効率 (%)
101 比較例	A	イオン輸送型	0.59	4.5
102 本発明	B	//	0.61	4.6
103 本発明	C	//	0.64	4.7
104 本発明	D	//	0.68	4.4
105 本発明	E	//	0.63	4.6
106 本発明	F	//	0.63	4.6
107 本発明	G	//	0.61	4.5
108 本発明	H	//	0.71	3.7
109 比較例	A	正孔輸送型	0.46	2.7
110 本発明	B	//	0.48	2.8
111 本発明	C	//	0.52	2.9
112 本発明	D	//	0.57	2.7

【0104】表2より、本発明の工程により作製した、チタン以外の金属を含有した酸化チタン電極を用いた光電池(102~108)は、用いない光電極(101)に対し、開放電圧(Voc)が高いことが分かる。この傾向は電荷移動層に正孔輸送型の層を用いた場合(110~112)においても同様である。開放電圧は、金属の添加量が多くなる(102→103→104)とそれに対応し大きくなる傾向にある。しかし、変換効率としては必ずしもそうではなく、適点があるように思われる(103>102、104)。また、添加する金属によりVocの増加傾向は異なるが、ナトリウムとカリウムとでは大きな差はなかった。光電池108の様に主金属に対し、十分多い量を添加し焼成した場合、焼成電極のXRDより混合金属酸化物が生成していることが分かった。108ではアナターゼTiO₂とチタン酸ストロンチウムの混合物が生成していた。102~107の焼成後電極に置いてはTCOおよびアナターゼTiO₂以外のピークは観察されなかった。

【0105】実施例2

実施例1で用いた酸化チタンの分散物の代わりに、酸化亜鉛の微粒子分散物を用いて同様に行ったところ、水酸化スズを添加した系で大幅にJsc(短絡電流密度)が※50

※増大する現象が見られた。同様の傾向は、水酸化アルミニウムを添加した系、酸化ニオブやチタン酸ストロンチウムに水酸化スズを添加した系などに見られた。これらは、酸化亜鉛、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムのように色素吸着が少ない酸化物半導体に対し色素吸着量を増大させる効果があるためと思われる。

【0106】

【発明の効果】本発明の色素増感光電変換素子および光電池は、取り出し電圧に優れ、高変換効率である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

45

46

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型光電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

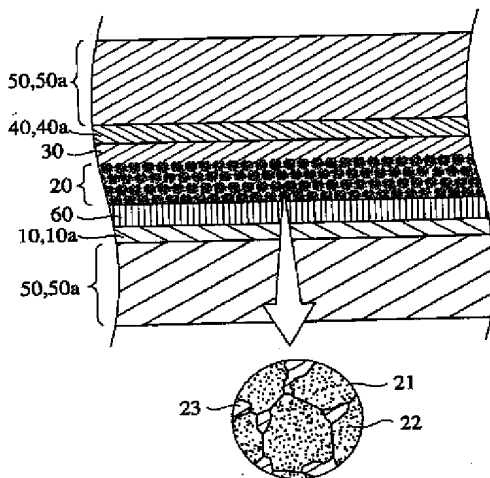
【図11】 実施例での電極の重ね合わせ方の例を示す模式図である。

【符号の説明】

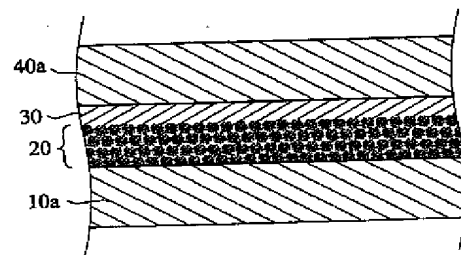
- 1 色素吸着二酸化チタン電極
- 2 対極（白金蒸着ガラス）
- 3 二酸化チタン層が存在する受光部分

- 10 導電層
- 10a 透明導電層
- 11 金属リード
- 20 感光層
- 21 半導体微粒子
- 22 色素
- 23 電荷輸送材料
- 30 電荷移動層
- 40 対極導電層
- 40a 透明対極導電層
- 50 基板
- 50a 透明基板
- 60 下塗り層
- 70 反射防止層

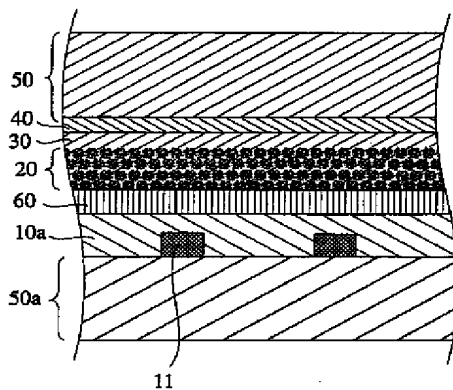
【図1】



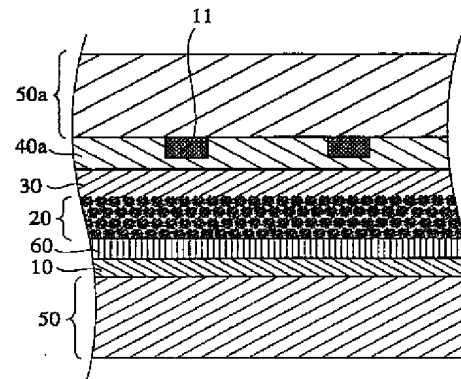
【図2】



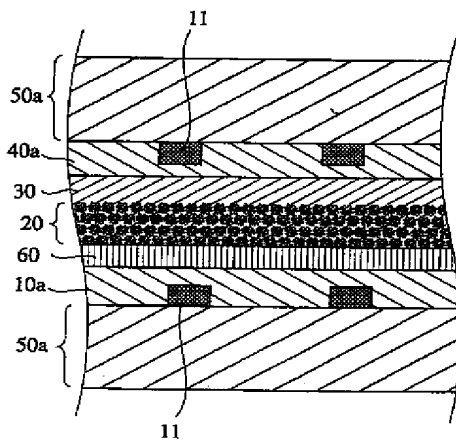
【図3】



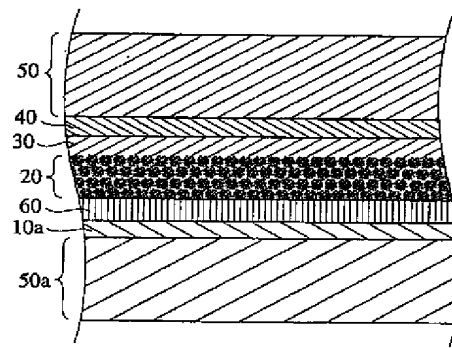
【図4】



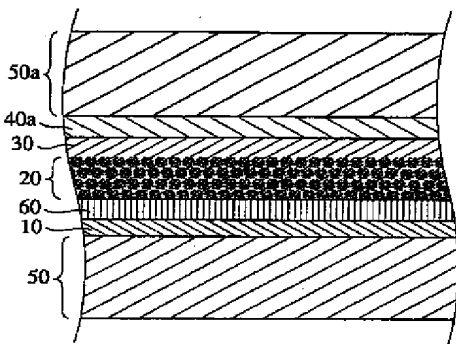
【図5】



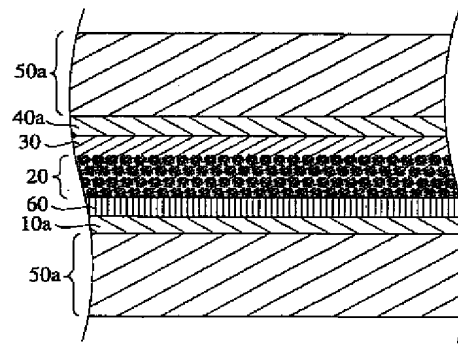
【図6】



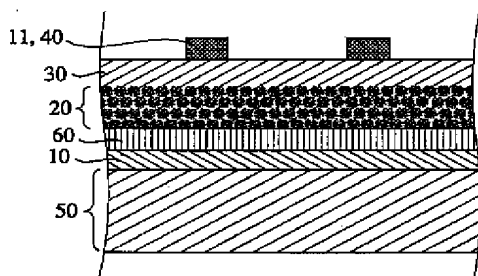
【図7】



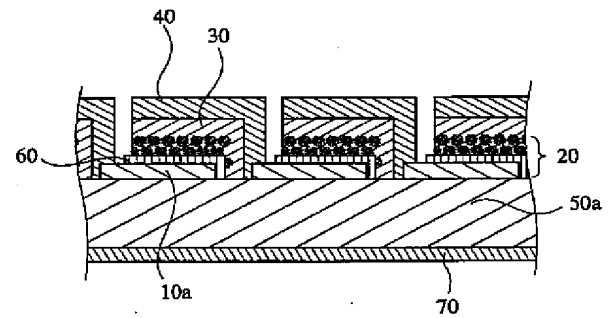
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

